

MAY 1 - 1935

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:
H. MARK und F. WESSELY

65. Band, 5. Heft

(Mit 10 Textfiguren)

(Ausgegeben im April 1935)



Leipzig 1935

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28,80

Inhalt.

	Seite
<i>A. Skrabal</i> , Rudolf Wegscheider †	269
<i>A. Skrabal</i> , Die Reaktionszyklen. (Eingegangen am 12. 12. 34.)	275
<i>H. Boersch</i> , Bestimmung der Struktur einiger einfacher Moleküle mit Elektroneninterferenzen. (Mit 10 Textfiguren.) (Eingegangen am 31. 12. 34.)	311
<i>E. Schadendorff</i> und <i>A. Verdino</i> , Kondensationen von Chlorameisensäure-cholesterylester mit Alkoholen und Phenolen. (Eingegangen am 16. 1. 35.)	338
<i>L. Schmid</i> und <i>H. Körperth</i> , Über Bernstein. (III. Mitteilung.) (Eingegangen am 17. 1. 35.)	348
<i>R. Weiss</i> und <i>J. Koltes</i> , Derivate des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalins. (Eingegangen am 23. 1. 35.)	351
<i>R. Weiss</i> und <i>L. Chledowski</i> , Bildung zyklischer Verbindungen aus aromatischen Diaminen mittels Chloral. (Eingegangen am 31. 1. 35.)	357
<i>G. Koller</i> und <i>H. Hamburg</i> , Über die Konstitution der Diploschistesäure. (Eingegangen am 31. 1. 35.)	367

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

- G. Koller* und *H. Hamburg*, Über einen Inhaltsstoff der *Pertusaria dealbata* Ach., Nyl. (Eingegangen am 31. 1. 35.)
- E. Abel*, *O. Redlich* und *W. Stricks*, Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxydes. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 31. 1. 35.)
- E. Baroni* und *A. Fink*, Untersuchungen über die Konzentration von D_2O in natürlichem Eis. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 30. 1. 35.)
- L. Schmid* und *S. Margulies*, Über Gossypol. (Eingegangen am 7. 2. 35.)
- R. Weiss* und *J. Ebert*, Die Umwandlung der Dialylidenzyklohexanone in die isomeren Dialkylphenole. I. Dibenzalzyklohexanon . . . 2, 6-Dibenzylphenol. (Eingegangen am 12. 2. 35.)
- A. Klemenc*, *R. Wechsberg* und *G. Wagner*, Gasanalytische Methoden zur Bestimmung des Kohlensuboxydes neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff. (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 21. 2. 35.)
- A. Müller* und *M. Dorfman*, Über das photochemische Verhalten von Pyridin, 2-Benzylpyridin, Papaverin und einigen Derivaten. (Eingegangen am 22. 2. 35.)
- G. Machek*, Über die Einwirkung von aromatischen Oxysulfosäuren auf Hippursäure. (1. Mitteilung.) (Eingegangen am 28. 2. 35.)
- L. Schmid* und *Ch. Kemeny*, Untersuchung der Königskerzenblüten (*Flores verbasci*). (3. Mitteilung.) (Eingegangen am 28. 2. 35.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Seite
269
275

311

338

348

351

357

367

ata

es.

in

in
Di-

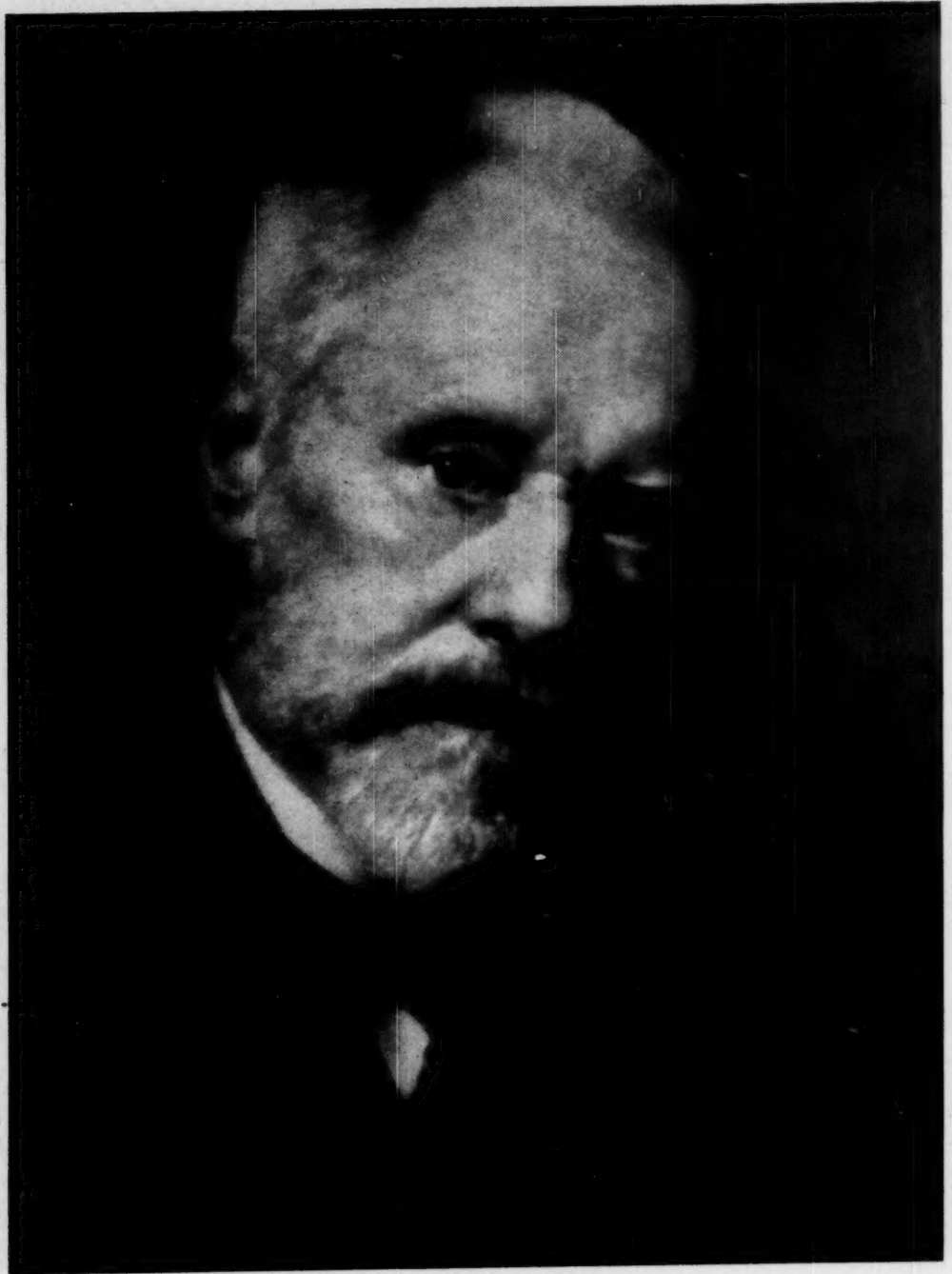
ur
yd

n,
m

uf

es

et
l.
-
-



RUDOLF WEGSCHEIDER †

sch
die
Ve
Ma
tat
den
Un
ein
Ehr
fac
gre
Fül
wa
sön
Sch
vor
ord
an
es

Be
ein
Ber
bev
Gip
hal

RUDOLF WEGSCHEIDER †

Der 18. Jänner 1935 brachte der chemischen Forschung einen schweren, unersetzlichen Verlust, für die Chemiker Österreichs ist dieser Freitag ein schwarzer Tag der tiefsten Trauer. Kein anderer Verlust hätte sie schwerer treffen können als der Heimgang des Mannes, der seit einem Menschenalter ihr Führer und repräsentativster Vertreter war. Wohl war RUDOLF WEGSCHEIDER der Nestor der österreichischen Chemiker, der älteste Chemiker der Wiener Universität und der Wiener Akademie, einer der Gründer des Vereines österreichischer Chemiker und sein langjähriger Präsident und Ehrenpräsident, der Wortführer der österreichischen Chemiker in der fachwissenschaftlichen Literatur, bei feierlichen Anlässen, bei Kongressen und Tagungen, doch wäre WEGSCHEIDER auch dann unser Führer gewesen, wenn wir ihn *nicht* als solchen erwählt hätten, er war es aus sich heraus, er war es dank seiner überragenden Persönlichkeit, deren Zauber sich niemand entziehen konnte, unter seinem Schutze fühlten wir uns geborgen, er war der *geborene* Führer, von ihm geleitet und gelenkt zu werden, wurde nicht als Unterordnung empfunden, war vielmehr mit Glücksgefühlen verbunden, an seiner Größe rankten wir uns empor, und darum können wir es nicht fassen, daß *unser* WEGSCHEIDER nicht mehr sein soll.

RUDOLF WEGSCHEIDER wurde am 8. Oktober 1859 in Groß-Beckerek (Ungarn) als Sohn des Dr. jur. JOHANN WEGSCHEIDER, der einer Tiroler Bauernfamilie entstammte, geboren. Die Liebe zu den Bergen seiner Ahnen hat RUDOLF WEGSCHEIDER bis an sein Lebensende bewahrt, seine karg bemessene Erholungszeit galt den Alpen, deren Gipfel er noch als älterer Mann auf Klettersteigen erklomm. Sie haben ihn jung und elastisch erhalten. Nach Besuch des Gym-

nasiums in Linz und Salzburg bezog WEGSCHEIDER die Wiener Universität, wo er 1882 promovierte. Nach einer kurzen Unterbrechung — Assistent bei LANDOLT in Berlin und Chemiker in der Ammoniaksoda- und Schwefelsäurefabrik in Heilbronn (Württemberg) — sehen wir ihn wieder an der Wiener Universität, der er sein Leben lang treu blieb. Hier, alle Grade der akademischen Laufbahn durchschreitend, wurde er 1902 als Nachfolger WEIDELS Ordinarius für Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der physikalischen Chemie. Das Jahr 1930 brachte seine Emeritierung vom Lehrfach, als Forscher wirkte er weiter, bis er einem vor Jahresfrist sich einstellenden Leiden erlag, das er mit philosophischer Ruhe trug.

Der Beginn der wissenschaftlichen Laufbahn WEGSCHEIDERS fällt in die klassische Periode der physikalischen Chemie, die in VAN 'T HOFF, OSTWALD, ARRHENIUS und NERNST ihre vornehmsten Vertreter hat. Mit WILHELM OSTWALD verband WEGSCHEIDER innigste Freundschaft, aus seinen Schriften hat er die meiste Anregung erfahren. WEGSCHEIDER war zu Beginn dieser Entwicklungsperiode nicht ein, sondern *der* Physikochemiker Österreichs, der in der Nachzeit auf die Entwicklung und Pflege der physikalischen Chemie in Österreich bestimmenden Einfluß genommen hat.

WEGSCHEIDERS *wissenschaftliche Arbeiten* nehmen von seiner Doktordissertation ihren Ausgang. Angeregt von seinem Lehrer v. BARTH, galt sie der Frage nach der Konstitution der Opiansäure und Hemipinsäure, also einem organischen Thema. Während aber so viele Organiker jener Zeit der neuen Richtung ablehnend, ja feindlich gegenüberstanden, war dem Organiker WEGSCHEIDER die neue Richtung gerade gut genug, um sie zur Lösung organischer Fragen heranzuziehen. Es zeigte sich zum erstenmal sein Scharfsinn und Weitblick. Zunächst galten seine Untersuchungen und Darlegungen dem damals viel diskutierten Begriff der sterischen Behinderung; sie führten ihn in Gegensatz zu der herrschenden Auffassung namhafter Zeitgenossen. Es steht fest, daß WEGSCHEIDER das richtige getroffen hat, obwohl seine diesbezüglichen Darlegungen auch bis heute die ihnen gebührende Würdigung noch nicht erfahren haben.

Aber was bedeuten leichtere und schwerere Veresterbarkeit und Verseifbarkeit, stärker oder schwächer saueres Karboxyl? WEGSCHEIDER ersetzte in seinen Arbeiten diese qualitativen Begriffe durch die quantitativen der Geschwindigkeitskoeffizienten und

Gleichgewichtskonstanten. So wurde aus dem Organiker alsbald der Physikochemiker WEGSCHEIDER. Es folgen seine experimentellen und theoretischen Arbeiten über die Kinetik der Neben- und Folgewirkungen, über den stufenweisen Verlauf der Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren und mehrwertiger Alkohole, der Ausbau der von OSTWALD aufgestellten Faktorenregel, die Untersuchungen über die elektrolytische Dissoziation mehrbasischer symmetrischer und unsymmetrischer Säuren, über die Anomalie der starken Elektrolyte, über die Kaustifizierung der Soda, das Karbamatgleichgewicht, über die Zustandsgleichungen, Arbeiten thermodynamischen und photochemischen Inhaltes, seine von Erfolg gekrönten Bemühungen um die Definition des Begriffes der unabhängigen Bestandteile, Arbeiten über die Dissoziation des Salmiaks und die Polymorphie, die Indikatoren, seine Stellungnahme zu der durch die Isotopie veranlaßten Neuformulierung des Elementbegriffes, über Chemilumineszenz, Arbeiten mineralogischen und organischen Inhaltes.

Von seiner Dissertation ausgehend, durchstreift RUDOLF WEGSCHEIDER in etwa 200 Arbeiten das ganze weite Gebiet der organischen, anorganischen und physikalischen Chemie, um immer wieder auf seine Erstlingsarbeit zurückzukommen. So repräsentierte WEGSCHEIDER den immer seltener werdenden Gelehrtentypus, in dem Vielwissertum mit Tiefgründigkeit gepaart erscheint. Voraussetzung für diese Vielseitigkeit, Produktivität und Tiefgründigkeit war WEGSCHEIDERS kristallklarer Verstand, die Tiefe und Weite seines Blickes, sein rasches Auffassungsvermögen, eine ganz ungewöhnliche logische und mathematische Begabung und seine unermüdliche Arbeitskraft. WEGSCHEIDER war von einer seltenen Belesenheit, er kannte namentlich die Arbeiten aller österreichischen Chemiker förmlich wörtlich, und wo er bei Besetzungsvorschlägen mitwirkte oder angehört wurde, dort kam es zu ausgezeichneten Besetzungen. Er bildete sich sein eigenes Urteil in allen Angelegenheiten des Alltags, und dieses Urteil war immer ein treffendes. Allbekannt war er als glänzender Debatter, hervorragender Versammlungsleiter und geistvoller Tischredner. Nimmt man noch sein Wirken als Fakultätsmitglied, als Mitglied der Wiener Akademie und seine Vereinstätigkeit hinzu, so ist es bei dieser Zeitinanspruchnahme verständlich, daß der Nimmermüde erst in späten Jahren den Eingang in den Hafen der Ehe fand.

Im Sinne der OSTWALDSCHEN Einteilung der Gelehrten war WEGSCHEIDER der Typus des Klassikers. Zu seinen Charakterzügen gehörte eine strenge Objektivität und ein unwandelbarer Gerechtigkeitssinn. Seinem Herzen nach war er ein guter und weicher Mensch, der nur neben dem vorherrschenden Verstandesmenschen schwer zum Durchbruch gelangen konnte. Wer aber das Glück hatte, dem etwas verschlossenen und wortkargen Manne näherzutreten zu dürfen, lernte auch den Gemütsmenschen WEGSCHEIDER kennen.

Ich muß es mir aus Raumangel versagen, auf die *Ergebnisse der WEGSCHEIDERSCHEN Arbeiten* näher einzugehen. Nur zwei Arbeiten seien hervorgehoben. Am Grazer Chemischen Institut studiert SKRAUP die katalytische Umlagerung des Cinchonins durch Halogenwasserstoff und findet, daß nebenher auch immer ein Additionsprodukt entsteht und, merkwürdigerweise, nach einem konstanten Umwandlungsverhältnis. WEGSCHEIDER untersuchte die Reaktionsfolge, die zu einem solchen konstanten Verhältnis führt, und es resultiert eine inhaltsschwere Arbeit, vielleicht die geistvollste, die jemals über die homogene Katalyse geschrieben wurde. Die Katalysatoren, die die Reaktionsbahn ändern, werden von den Katalysatoren unterschieden, die den durchschnittlichen Zustand der reagierenden Molekeln ändern. Wenn eine katalytische Verzögerung nicht durch die Beeinflussung des durchschnittlichen Anfangszustandes der Moleküle erklärt werden kann, „so muß vielleicht eine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und den Zwischenformen der Reaktion angenommen werden“. Damit hat WEGSCHEIDER eine Erklärung für die negative Katalyse auf dem Boden der Zwischenreaktionstheorie gegeben. Es ist dies um so bemerkenswerter, als damals und in der Folge auch von autoritativer Seite immer die Behauptung aufgestellt wurde, daß sich Reaktionsverzögerung vom Standpunkt der Zwischenreaktionstheorie nur durch Unwirksammachung eines positiven Katalysators erklären ließe.

Im Jahre 1901 erschien von WEGSCHEIDER eine Arbeit „Über simultane Gleichgewichte und die Beziehungen zwischen Thermodynamik und Reaktionskinetik homogener Systeme“. Von der Kritik einer zeitgenössischen Arbeit ausgehend, werden die Beziehungen zwischen Kinetik und Thermodynamik dargelegt, aufgezeigt, wann die Grundsätze der chemischen Dynamik zu einem thermodynamischen „Paradoxon“ führen, und ein Prinzip aufgestellt, das das Paradoxon zum Verschwinden bringt. Von diesem

Prinzip sagt WEGSCHEIDER, daß es kein notwendiges, wohl aber ein wahrscheinliches ist. In den folgenden Dezennien haben sich Physiker und Chemiker aller Herren Länder, zum Großteil in Unkenntnis der WEGSCHEIDERSCHEN Arbeit, mit diesem Prinzip befaßt, wobei es den Namen „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ erhielt, und schließlich Ansichten geäußert, die sich mit den WEGSCHEIDERSCHEN decken. Dabei war WEGSCHEIDER in der Erkenntnis der Bedeutung und des Ranges dieses Prinzips weiter gelangt als alle diese Männer, so daß man sagen kann, daß WEGSCHEIDER seiner Zeit gut dreißig Jahre voraus war.

WEGSCHEIDERS stärkste Seite war die kritische, seine Kritik war aber nicht die negative, zerstörende, verletzende, sondern die positive, belehrende, fördernde und aufbauende. Ein nicht geringer Bruchteil seiner Arbeiten ist polemischer Natur, und in den vielen Auseinandersetzungen hat er immer recht behalten, niemals war er gezwungen, von dem, was er einmal gesagt hatte, auch nur das geringste zurückzunehmen oder sich selbst zu korrigieren. In ihm verkörperte sich das chemische Gewissen seiner Zeit, er war Meister, Merker und Richter höchster Instanz in einer Person. Nur selten sah man WEGSCHEIDER als populären Vortragenden, denn die Popularisierung geht häufig auf Kosten der Exaktheit, und zu solchen Konzessionen war WEGSCHEIDER nicht zu haben. War er einmal gezwungen, vor einem größeren Auditorium aus Nichtfachmännern zu sprechen, so war das Gebotene keine leichte Kost. Der Lehrer hat aus diesen Vorträgen viel mehr gelernt als der Lernende.

Wenn ein Gelehrter vom Range WEGSCHEIDERS zu Grabe getragen wird, so ist er nicht tot, in seinen Werken lebt und spricht er zu uns weiter. Erst dann, wenn die Ergebnisse seiner Werke restlos erarbeitet, wenn sie allgemeiner Besitz und Gemeingut der Menschheit geworden sind, gehört sein Name der Vergangenheit und der Geschichte an. Manche Ergebnisse der WEGSCHEIDERSCHEN Arbeiten, wie etwa die Theorie der stufenweisen Dissoziation der mehrbasischen Säuren, sind bereits Gemeingut geworden, auf diesen Grundlagen haben nach WEGSCHEIDER andere Forscher weitergebaut. Die Mehrzahl der WEGSCHEIDERSCHEN Veröffentlichungen ist noch unerarbeitet, sie sind mit einem Schatze zu vergleichen, der noch zu heben ist. Es ist Sache seiner Schüler und der Epigonen, sich dieser Aufgabe zu unterziehen. Sie wird keine einfache sein, denn die WEGSCHEIDERSCHEN Schriften sind keine leichte Lektüre,

ihr Inhalt muß schwer, sehr schwer erarbeitet werden. Erst wenn diese Aufgabe gelöst sein wird, wird die ganze Bedeutung WEGSCHEIDERS^s für die Wissenschaft der Chemie klar zutage treten, wird sein Name in vollem Lichte erstrahlen. An dieser Arbeit Anteil zu nehmen, soll unsere Ehrenpflicht sein, Ehrenpflicht gegenüber einem Manne, mit dem wir uns zeitlebens eng verbunden fühlten, der der unsrige war und den wir mit Stolz als den unsrigen nennen.

A. S k r a b a l.

Die Reaktionszyklen

Von

ANTON SKRABAL

wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingelangt am 12. Dezember 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1934)

Verzeichnis der gebrauchten Abkürzungen.

S. Z. = Stationärer Zustand.

I. B. = Instabilitätsbedingung.

P. G. P. = Prinzip der Gleichheit der Partialgeschwindigkeiten.

P. M. R. = Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.

§ 1. **Die Systeme.** Ein „*Reaktionsschema*“, das gerade aus so vielen Urreaktionen besteht, daß der Verlauf der letzteren zu *einer* Bruttoreaktion auf *einer* Reaktionsbahn führt, bildet ein „*Einzel-system*“. Letzteres kann entweder ein Autosystem oder ein Appendixsystem sein. Die Einzelsysteme wurden bereits in einer vor kurzem erschienenen Arbeit behandelt¹.

Das Reaktionsschema kann aber auch so geartet sein, daß seine Urreaktionen zu *zwei* oder mehreren *Bruttoreaktionen* oder zu *einer* Bruttoreaktion auf *zwei* oder mehreren Reaktionsbahnen oder Reaktionswegen führt. Alsdann ist das Reaktionsschema ein „*Generalsystem*“, das sich in *Einzelsysteme auflösen* läßt.

Ein *gegebenes* Reaktionsschema ist daher zunächst zu prüfen, ob es ein Einzelsystem oder ein Generalsystem ist. Im ersteren Falle ist festzustellen, ob das Einzelsystem ein Autosystem oder ein Appendixsystem ist. Im letzteren Falle ist das Generalsystem zunächst in seine Einzelsysteme und die zugehörigen Bruttoreaktionen aufzulösen.

Bei einem Generalsystem, das zu *einer* Bruttoreaktion auf *zwei* oder mehreren *Reaktionsbahnen* führt, gibt es notwendig einen *Gesamtumsatz* ξ , der sich aus den Umsätzen auf den einzelnen Reaktionsbahnen nach:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \dots$$

¹ A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 289, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 203.

zusammensetzt, und die *Gesamtgeschwindigkeit* ξ' , die nach:

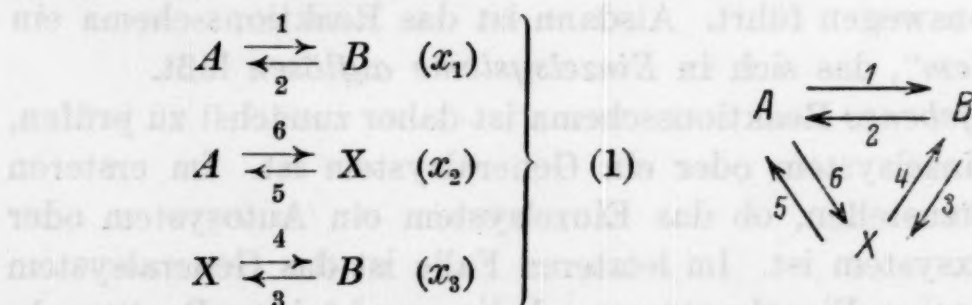
$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' + \dots$$

der Summe aus den Geschwindigkeiten auf den einzelnen Reaktionswegen gleichzusetzen ist. Die *gestrichelten* Symbole bedeuten *Zeitableitungen*.

Da jede Reaktion im homogenen System grundsätzlich *reversibel* ist, führen diese Generalsysteme zu „*Reaktionszyklen*“. Zu letzteren gehören auch alle Reaktionen, die *unkatalysiert* und *katalysiert* oder *mehrfach katalysiert* im kommensurablen Ausmaße nebeneinander verlaufen. Die *Reaktionszyklen* bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Ein Generalsystem, das sich aus Einzelsystemen aufbaut, die zu *verschiedenen* Bruttogleichungen führen, wobei die Reaktionsbahnen der Bruttoreaktionen einen oder mehrere instabile Zwischenstoffe *gemeinsam* haben, gibt den Mechanismus von Bruttoreaktionen wieder, die sich in ihrem Verlaufe und ihrer Geschwindigkeit *gegenseitig beeinflussen*. Solche Bruttovorgänge sind auch die „*induzierten Reaktionen*“. Haben die letzteren *stabile* Reaktanten *gemeinsam*, so existiert auch hier ein „*Gesamtumsatz*“, im anderen Falle *nicht*. Zwischen den induzierten und katalysierten Reaktionen bestehen mannigfache Übergänge. Die induzierten Reaktionen sollen den Gegenstand einer dritten und letzten Untersuchung bilden.

§ 2. Die monomolekularen Reaktionszyklen. Der denkbar einfachste Fall ist der der Reaktion zwischen drei Tautomeren A, B, X nach dem Schema:



Die simultanen Differentialgleichungen dieses Systems sind zum ersten Male von R. WEGSCHEIDER² integriert worden. Das Integral habe ich eingehend besprochen³. Da die *drei* Umsatz-

² R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 39, 1902, S. 266, und Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 849.

³ A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 6, 1929, S. 382. Die in dieser Arbeit mit x, y, z bezeichneten Variablen sind im Sinne der hier gebrauchten Bezeichnungsweise *keine* Umsatzvariablen, sondern die *Konzentrationsabnahmen* der drei Reaktanten zur Zeit t .

variablen x_1, x_2, x_3 immer nur in der Kombination der Summe von zweien vorkommen, lassen sie sich auf *zwei* unabhängige Variable zurückführen, und demgemäß führt die Integration zur *quadratischen* Gleichung:

$$\left. \begin{aligned} \rho^2 - \alpha \rho + \beta &= 0 \\ \alpha &= k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6 \\ \beta &= k_1 k_3 + k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_2 k_4 + k_2 k_5 + \\ &\quad + k_2 k_6 + k_3 k_5 + k_3 k_6 + k_4 k_6 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Bezeichnen u, v, x die laufenden Konzentrationen der drei Reaktanten A, B, X und U, V, X die Gleichgewichtskonzentrationen, so folgt aus dem Integral für $t = \infty$ die *Gleichgewichtsbeziehung*:

$$\left. \begin{aligned} \frac{V}{U} &= \frac{k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_4 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} \\ \frac{X}{U} &= \frac{k_1 k_3 + k_2 k_6 + k_3 k_6}{k_2 k_4 + k_2 k_5 + k_3 k_5} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

An die Beziehung (3), die als das „*Aggregationsgleichgewicht*“ bezeichnet werden möge, knüpft sich eine Bemerkung, die für *alle Reaktionszyklen* von *grundsätzlicher Bedeutung* ist.

Wenn die Beziehungen (3) erfüllt sind, ist das *System* (1) im Gleichgewicht. Die Forderung, daß im Gleichgewichte nicht nur das *ganze* System, sondern *jede Teilreaktion des Systems* für sich im Gleichgewichte ist, verlangt jedoch:

$$\frac{V}{U} = \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{X}{U} = \frac{k_6}{k_5} \quad \frac{V}{X} = \frac{k_4}{k_3} \quad (4)$$

Diese Forderung führt die Bezeichnung „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ (P. M. R.)⁴, und das dieser Forderung genügende chemische Gleichgewicht (4) wird in der Regel als „*GULDBERGSCHES Gleichgewicht*“ bezeichnet.

Aus den Gleichungen (4) fließt die Beziehung:

$$k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6 \quad (5)$$

als mathematischer Ausdruck für das P. M. R. in seiner Anwendung auf unsere Simultanreaktionen. Nach diesem Prinzip sind von den

⁴ Das Prinzip wird auch als „Prinzip des vollständigen Gleichgewichtes“ bezeichnet oder als „Principle of detailed balancing“ von den englisch sprechenden Autoren. Die Literatur über dieses Prinzip siehe bei A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 6, 1929, S. 382; L. ONSAGER, Physical. Rev. [2] 37, 1931, S. 405, und [2] 38, 1931, S. 2265; EMIL BAUR, Helv. chim. Acta 17, 1934, S. 504.

sechs Koeffizienten des Systems *nur fünf unabhängig*, der sechste folgt aus der Beziehung (5). Führen wir etwa k_4 aus (5) in (3) ein, so erhalten wir für $V : U$ und $X : U$ das GULDBERGSCHES Gleichgewicht in (4).

R. WEGSCHEIDER hat als erster gezeigt, daß die Beziehung (5) erfüllt sein muß, wenn der Reaktionszyklus zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten führen soll.

Somit sagt das P. M. R.: Es gibt keine Aggregationsgleichgewichte, sondern nur GULDBERGSCHES Gleichgewichte. Auch die Reaktionszyklen führen zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten.

Diese Forderung des P. M. R. bezieht sich auf das Gleichgewicht und ist also eine *statische* Forderung. Das P. M. R. stellt aber auch Anforderungen an die *Kinetik* der Reaktionszyklen.

Der Reaktionszyklus (1), dessen Koeffizienten der Beziehung (5) genügen, ist dadurch gekennzeichnet, daß er *keinen* Drehsinn aufweist. Ist $k_1 k_3 k_5$ von $k_2 k_4 k_6$ verschieden, so zeigt der Reaktionszyklus einen *Drehsinn* und wird dadurch zu einer „Zirkularreaktion“. Der Drehsinn ist am ausgesprochensten, wenn die Koeffizienten, etwa auf der *rechten* Seite der Gleichung (5), *alle* den Wert Null haben. Alsdann wird:

$$\frac{V}{U} = \frac{k_1}{k_3} \quad \frac{X}{U} = \frac{k_1}{k_5} \quad \frac{V}{X} = \frac{k_5}{k_3} \quad (6)$$

Auch hier werden die Gleichgewichtskonstanten, wie in (4), als Quotienten *zweier* Geschwindigkeitskoeffizienten dargestellt, doch sind diese Koeffizienten in den GULDBERGSCHEN Gleichgewichten (4) die von *Gegenwirkungen*, in den Zirkulargleichgewichten (6) die von *Zirkularreaktionen*.

Somit sagt das P. M. R.: Zirkularreaktionen gibt es nicht, Reaktionszyklen haben *keinen* Drehsinn.

Endlich stellt das P. M. R. noch eine weitere Forderung auf. Für die zeitliche Veränderlichkeit der drei Reaktanten folgt aus dem kinetischen Massenwirkungsgesetz:

$$\left. \begin{aligned} u' &= (k_2 v - k_1 u) + (k_5 x - k_6 u) \\ v' &= (k_1 u - k_2 v) + (k_4 x - k_3 v) \\ x' &= (k_6 u - k_5 x) + (k_3 v - k_4 x) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

von welchen Gleichungen jedoch nur zwei voneinander unabhängig sind, die dritte folgt aus der notwendigen Beziehung:

$$u' + v' + x' = 0 \quad (8)$$

Werden die Geschwindigkeiten der unabhängigen Reaktionen in (7) *gleichzeitig* Null, so ist:

$$k_1 u = k_2 v \quad k_3 v = k_4 x \quad k_5 x = k_6 u \quad (9)$$

und diminieren wir aus (9) die Konzentrationen, so resultiert abermals die Gleichung (5) als Ausdruck für das P. M. R.

Somit sagt schließlich das P. M. R.: Die Geschwindigkeiten der Simultanreaktionen des Reaktionszyklus werden *gleichzeitig* Null. In der Folge wird vorwiegend von dieser Fassung des P. M. R. Gebrauch gemacht werden.

Wenn das P. M. R. erfüllt ist, zeigt unser Reaktionszyklus den bei chemischen Reaktionen in der Regel zu beobachtenden Verlauf: Das reagierende System nähert sich dem Gleichgewichte *aperiodisch*. Ist hingegen das P. M. R. *nicht* erfüllt, so *kann* der Verlauf auch ein *periodischer* sein von der Art *gedämpfter Schwingungen*⁵.

Wir lassen nunmehr das X in unserem Reaktionszyklus *instabil* werden. Die kinetische I. B. lautet: $k_4 + k_5 \gg k_3 + k_6$. Die Bruttoreaktion ist alsdann $A \rightleftharpoons B$. Wenn letztere nicht nur direkt, sondern auch über X verlaufen soll, muß die Beziehung gelten:

$$k_1 + k_2 \ll k_4 + k_5 \gg k_3 + k_6. \quad (10)$$

Somit degeneriert die quadratische Gleichung (2) zu den beiden linearen $\rho - \alpha = 0$ und $\alpha \rho - \beta = 0$ mit den Wurzeln:

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \alpha = k_4 + k_5 \\ \rho_2 &= \frac{\beta}{\alpha} = \frac{(k_1 + k_2)(k_4 + k_5) + k_3 k_5 + k_4 k_6}{k_4 + k_5} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Wenn das zyklische System *stationär* geworden ist, was wegen der Beziehung $\rho_1 \gg \rho_2$ alsbald nach Reaktionsbeginn der Fall sein wird, ist $e^{-\rho_1 t} = 0$, und das Integral lautet:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{a}{\beta} [A + B e^{-\rho_2 t}] & A &= k_2 (k_4 + k_5) + k_3 k_5 \\ v &= \frac{a}{\beta} B [1 - e^{-\rho_2 t}] & B &= k_1 (k_4 + k_5) + k_4 k_6 \\ x &= \frac{a}{\beta} \left[C + \frac{k_6 - k_3}{k_4 + k_5} B e^{-\rho_2 t} \right] & C &= k_1 k_3 + (k_2 + k_3) k_6 \\ A + B &= \beta & \rho_2 &= \frac{\beta}{k_4 + k_5} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

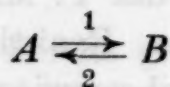
wo a die Anfangskonzentration von A ist.

⁵ Über *ungedämpfte* Schwingungen in der chemischen Kinetik siehe A. J. LOTKA, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1920, S. 1595.

Eliminieren wir aus den Gleichungen die e -Potenz und setzen für a seinen Wert $a = u + v$, so resultiert für die Konzentration des Instabilen im S. Z.:

$$x = \frac{k_6 u + k_3 v}{k_4 + k_5} \quad (13)$$

Somit verhält sich unser Reaktionszyklus wie die *Direktreaktion*:



mit den Geschwindigkeitskoeffizienten:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= k_1 + \frac{k_4 k_6}{k_4 + k_5} \\ x_2 &= k_2 + \frac{k_3 k_5}{k_4 + k_5} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Rascher folgen alle diese Gleichungen aus der *Stöchiometrie der Bruttoreaktion*. Es bestehen *zwei Wege*, welche von A nach B führen, der *direkte* mit der Umsatzvariablen ξ_1 und der *indirekte* über X mit der Umsatzvariablen ξ_2 , so daß $\xi = \xi_1 + \xi_2$ der *Gesamtumsatz* ist.

Dann ergibt die Gegenüberstellung von:

$$\left. \begin{aligned} u &= a - x_1 - x_2 & u &= a - \xi = a - \xi_1 - \xi_2 \\ v &= b + x_1 + x_2 & v &= b + \xi = b + \xi_1 + \xi_2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

sofort die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= x_1 + x_2 = x_1 + x_2 \\ \xi_1 &= x_1 \\ \xi_2 &= x_2 = x_3 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Differenzieren wir nach der Zeit, so folgt für die Geschwindigkeiten auf den beiden Reaktionswegen:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= k_1 u - k_2 v \\ \xi_2' &= k_6 u - k_3 x = k_4 x - k_3 v \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Letztere Gleichung ist der Ausdruck für das P. G. P. in seiner Anwendung auf unser System. Aus der zweiten Gleichung in (17) folgt für die laufende Konzentration des Instabilen die Gleichung (13). Somit ist die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \\ \xi_1' &= k_1 u - k_2 v \\ \xi_2' &= \frac{k_4 k_6}{k_4 + k_5} u - \frac{k_3 k_5}{k_4 + k_5} v \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Das P. M. R. verlangt, daß ξ_1' und ξ_2' *gleichzeitig* Null werden, woraus sich abermals die Beziehung (5) ergibt. Der Ausdruck für das P. M. R. muß natürlich der gleiche sein, ob nun X stabil oder instabil ist.

Eliminieren wir aus (5) *einen* der Koeffizienten, etwa das k_6 , so wird:

$$\xi_2' = \frac{k_3 k_5}{k_2 (k_4 + k_5)} (k_1 u - k_2 v) = \frac{k_3 k_5}{k_2 (k_4 + k_5)} \xi_1' \quad (19)$$

und daher die Gesamtgeschwindigkeit:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' = \left[1 + \frac{k_3 k_5}{k_2 (k_4 + k_5)} \right] \xi_1' \quad (20)$$

Je nach den relativen Werten der beiden Klammerglieder können ξ_1' und ξ_2' von gleicher oder ganz verschiedener Größenordnung sein, nichtsdestoweniger werden *beide* Geschwindigkeiten, die ja nur durch einen Proportionalitätsfaktor unterschieden sind, *gleichzeitig* Null. Das P. M. R. verlangt die Gültigkeit der Beziehung (5) auch dann, wenn die Reaktion praktisch nur auf *einem* Reaktionswege verläuft.

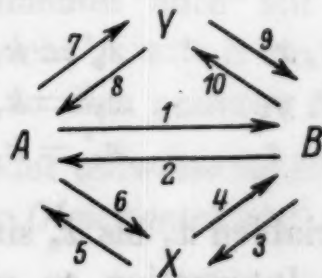
Ist also die Geschwindigkeit einer Reaktion auf *einem* Wege gegeben, so sind nach dem P. M. R. die Geschwindigkeiten auf *allen anderen* Reaktionswegen, gleichgültig ob letztere meßbar oder unmeßbar langsam sind, durch die Koeffizienten des gegebenen Reaktionsweges *mitbestimmt*.

Unabhängig voneinander werden die Reaktionsgeschwindigkeiten auf den beiden Reaktionswegen, wenn $k_2 = 0$ und $k_3 = 0$ und damit die Reaktion $A \rightarrow B$ irreversibel ist. Vom Standpunkt des P. M. R. ist aber auch dieser *Grenzfall* durch die Beziehung

$$\lim_{k_2 \rightarrow 0} k_2 k_4 k_6 = \lim_{k_3 \rightarrow 0} k_1 k_3 k_5 = 0 \quad (21)$$

geregelt, so daß selbst unter diesen Bedingungen die beiden Reaktionswege nach dem P. M. R. voneinander *nicht* unabhängig sind.

Zur weiteren Illustration der Reaktionszyklen betrachten wir das Schema:



das zur Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ auf *drei* Reaktionsbahnen führt.

Es läßt sich leicht zeigen, daß sich die *fünf* Umsatzvariablen der Urreaktionen auf *drei* unabhängige Variable zurückführen lassen, so daß die Integration der simultanen Differentialgleichungen zu einer Gleichung *dritten* Grades in ρ führt.

Die stöchiometrische I. B. führt für ein instabiles X und Y über das P. G. P. zu den Geschwindigkeitsgleichungen:

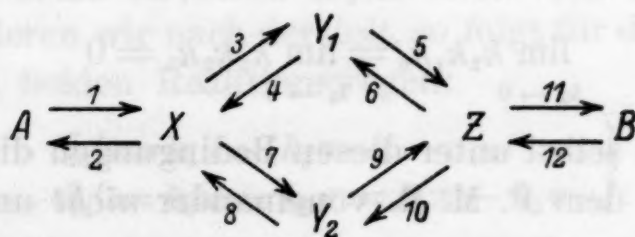
$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' \\ \xi_1' &= k_1 u - k_2 v \\ \xi_2' &= \frac{k_4 k_6 u - k_3 k_5 v}{k_4 + k_5} \\ \xi_3' &= \frac{k_7 k_9 u - k_8 k_{10} v}{k_8 + k_9} \end{aligned} \right\}$$

Das P. M. R. fordert, daß die Geschwindigkeiten auf diesen drei Bahnen gleichzeitig Null werden. Das gibt die *drei* Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} k_1 k_3 k_5 &= k_2 k_4 k_6 \\ k_1 k_8 k_{10} &= k_2 k_7 k_9 \\ k_4 k_6 k_8 k_{10} &= k_3 k_5 k_7 k_9 \end{aligned} \right\}$$

von welchen *zwei* unabhängig sind, als Ausdruck für das P. M. R. Von den zehn Koeffizienten folgen *zwei* aus den *acht* anderen nach vorstehenden Gleichungen. Letztere besagen, daß die *drei* Reaktionszyklen *ABXA*, *ABYA* und *AXBYA* *keinen* Drehsinn haben und also zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten führen.

Eine Reaktionsfolge, in welche ein Reaktionszyklus *eingeschaltet* ist, ist die des Schemas:



mit der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$. Die Partialgeschwindigkeiten sind:

$$\left. \begin{aligned} x_1' &= k_1 u - k_2 x & x_4' &= k_7 x - k_8 y_2 \\ x_2' &= k_3 x - k_4 y_1 & x_5' &= k_9 y_2 - k_{10} z \\ x_3' &= k_5 y_1 - k_6 z & x_6' &= k_{11} z - k_{12} v \end{aligned} \right\}$$

Von den Umsatzvariablen x_1 bis x_6 sind nur fünf voneinander unabhängig, so daß die Integration zu einer Gleichung *fünften* Grades in ρ führt.

Nach dem P. G. P. ist:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= x_2' = x_3' \\ \xi_2' &= x_4' = x_5' \\ x_1' &= x_2' + x_4' \\ x_6' &= x_3' + x_5' \end{aligned} \right\}$$

aus welchen sechs Gleichungen sich die *vier* Instabilen im S. Z. und die Geschwindigkeiten ξ_1' und ξ_2' auf beiden Reaktionsbahnen berechnen. Wegen der *Gabelung* der Stufenfolge in X und Z sind die Partialgeschwindigkeit $x_1' = x_6'$ gleich der *Summe* der Partialgeschwindigkeiten $x_2' + x_4' = x_3' + x_5'$. Die Gesamtgeschwindigkeit ist natürlich:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' = x_1' = x_6'$$

welche Beziehung aus obigen Gleichungen folgt.

Wenn ξ_1' und ξ_2' gleichzeitig Null werden sollen, so muß

$$k_3 k_5 k_{10} k_8 = k_7 k_9 k_6 k_4$$

sein. Das ist der Ausdruck für das P. M. R. Alsdann führt das Reaktionsschema zu lauter GULDBERGSCHEN Gleichgewichten. Ist diese Beziehung *nicht* erfüllt, so führen nur die Teilreaktionen $A \rightleftharpoons X$ und $Z \rightleftharpoons B$, die *außerhalb* des Reaktionszyklus sind, zu GULDBERGSCHEN Gleichgewichten.

§ 3. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität. Nach dem kinetischen Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE gilt für die Geschwindigkeit der reversiblen Reaktion $A \rightleftharpoons B$ (und in analoger Weise auch für alle anderen reversiblen Reaktionen) die Gleichung:

$$v' = k_1 u - k_2 v \quad (1)$$

aus welcher folgt, daß das im Zuge der Reaktion sich ausbildende Gleichgewicht ein *bewegliches* oder *kinetisches* ist.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt⁶, daß die Ergebnisse des makroskopischen Experimentes auch mit der Annahme vereinbar sind, daß das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ ein *ruhendes* ist oder daß es zu *einem Teile ruhend*, zu dem anderen *beweglich* ist.

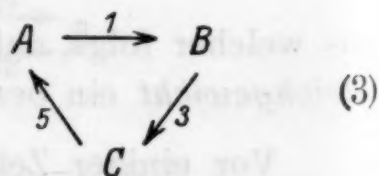
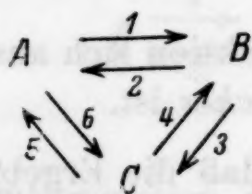
Für das ruhende oder teilweise ruhende Gleichgewicht spricht die Existenz „*einseitiger Gleichgewichte*“. Wenn auch letztere Er-

⁶ A. SKRABAL, Monatsh. Chem. 55, 1930, S. 225, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 117.

scheinung relativ selten und vielleicht auch noch nicht restlos geklärt ist, so erscheint die Möglichkeit ruhender Gleichgewichte immerhin gegeben.

Unseren Rechnungen ist das kinetische Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE zugrunde gelegt. Die Reaktionen, die diesem Gesetz gehorchen, führen zu „beweglichen Gleichgewichten“. In Ansehung der *Reaktionszyklen*, deren Einzelreaktionen der Gleichung (1) annahmegemäß genügen, werden die beweglichen Gleichgewichte, zu welchen die Reaktionszyklen führen, im allgemeinen „*Aggregationsgleichgewichte*“ sein. Wenn die beweglichen Gleichgewichte „GULDBERGSCHE Gleichgewichte“ sein sollen, so muß überdies das „*Prinzip der mikroskopischen Reversibilität*“ gelten.

Man könnte dem entgegenhalten, daß die Reaktionszyklen eine *seltene* und daher belanglose *Erscheinung* sind. Das Gegenteil ist richtig. Die große Gruppe der hydrolytischen Reaktionen der Organooxyde⁷ führt auf *mehreren* Reaktionswegen zu einem Gleichgewichte, sie stellt also eine große Gruppe von *Reaktionszyklen* vor. Von zahlreichen Stoffen, man denke nur an die Aldehyde, weiß man, daß sie gleichzeitig nach *mehreren* Reaktionen reagieren können. *Nebenreaktionen* bilden gegenüber einfachen oder „glatten Reaktionen“ die *Regel*, wofür die schlechte Ausbeute so vieler Synthesen spricht. Wenn ein Stoff *A* nach $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$ reagiert, so muß grundsätzlich auch eine Reaktion $B \rightleftharpoons C$ bestehen, gleichgültig, ob diese letztere Reaktion zu beobachten ist oder nicht und aus welchem Grunde sie sich der Beobachtung entzieht. Die *Einzelreaktionen* des Stoffes *A* stellen daher *Entartungen des Reaktionszyklus* (2):



vor, d. h. sie sind auch als *Einzelreaktionen* die *Glieder eines Reaktionszyklus*, also gewissermaßen *Torsos* des letzteren.

Nach dem P. M. R. müssen die Koeffizienten eines solchen Torsos mit den Koeffizienten des Reaktionszyklus nach:

$$k_1 k_3 k_5 = k_2 k_4 k_6 \quad (4)$$

⁷ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322.

verknüpft sein. Für die Einzelreaktion $A \rightleftharpoons B$ wird dann gelten:

$$\lim_{k_3 k_5 \rightarrow 0} k_1 k_3 k_5 = \lim_{k_4 k_6 \rightarrow 0} k_2 k_4 k_6 = 0 \quad (5)$$

für die Nebenwirkung $A \rightleftharpoons B$ und $A \rightleftharpoons C$:

$$\lim_{k_3 \rightarrow 0} k_1 k_3 k_5 = \lim_{k_4 \rightarrow 0} k_2 k_4 k_6 = 0 \quad (6)$$

als die vom P. M. R. geforderte Beziehung.

Die Frage nach der Gültigkeit und dem Range des P. M. R. ist daher nicht nur für die Reaktionszyklen, sondern für die *ganze chemische Kinetik* von Bedeutung.

Gegenüber der mehrfach vertretenen Auffassung, daß das P. M. R. von der *Thermodynamik* gefordert wird, verweise ich auf die Darlegungen von R. WEGSCHEIDER, wonach sich dieses Prinzip thermodynamisch *nicht* beweisen läßt: „Denn in den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen kommen die Geschwindigkeitskonstanten nicht vor, wie denn überhaupt die Thermodynamik über Reaktionsgeschwindigkeiten nichts aussagt.“

In der schwebenden Frage schließe ich mich den Anschauungen von R. WEGSCHEIDER an, welche aus folgenden Äußerungen hervorgehen: „Die Grundannahmen der Kinetik⁸ nötigen zwar nicht, Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten anzunehmen. Aber immerhin ist das Bestehen solcher Beziehungen nicht unwahrscheinlich.“ Und ferner: „Vielmehr halte ich die Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstanten simultaner Reaktionen nicht voneinander völlig unabhängig sind, für viel wahrscheinlicher.“

Nach dieser Auffassung ist das P. M. R. zwar *kein notwendiges*, wohl aber ein *wahrscheinliches Prinzip*.

Die Wahrscheinlichkeit der von dem P. M. R. geforderten Beziehungen zwischen den Koeffizienten von Simultanreaktionen ergibt sich vielleicht aus der Überlegung heraus, daß die Koeffizienten Funktionen der an der Reaktion beteiligten Molekelarten und letztere wieder Funktionen der Atome sind. Da die Simultanreaktionen von Reaktionszyklen Atome *gemeinsam* haben, so können durch die gemeinsamen Atome die Koeffizienten der Reaktionszyklen geregelt sein.

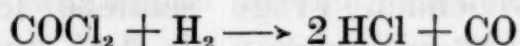
⁸ Gemeint ist das kinetische Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE.

Dagegen gibt es Fälle, wo das P. M. R. *notwendig durchbrochen* wird. Hieher gehören die *Lichtreaktionen*. Denken wir uns den Reaktionszyklus (2) im GULDBERGSCHEN Gleichgewichte. Wenn dieses Gleichgewichtsgebilde nunmehr *belichtet* wird und $A \rightarrow B$ die primäre Lichtreaktion ist, so erhält der Zyklus sofort einen *Drehsinn*, und schließlich resultiert der Zustand des „photochemischen Gleichgewichtes“. Letzteres ist nach der kinetischen Auffassung nicht ein wirkliches Gleichgewicht im Sinne der Mechanik, sondern eine *stationäre Umwandlung*. Wenn bei dieser Umwandlung:

$$k_1 \gg k_4 \qquad k_3 \gg k_6 \qquad k_5 \gg k_2$$

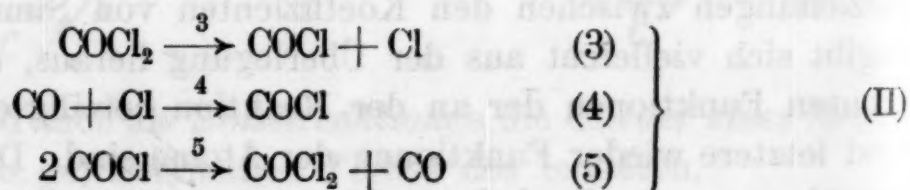
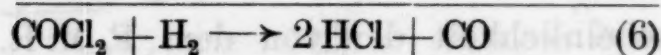
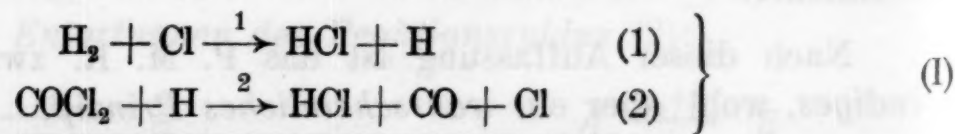
so verhält sich selbst bei *endlichen* Werten von k_2 , k_4 , k_6 die Umwandlung praktisch wie die *Zirkularreaktion* (3), bei welcher der Reaktionsstrom *nur in einer Richtung* fließt.

Zirkularreaktionen wurden in der Tat bei photochemischen Reaktionen wiederholt angenommen. So haben vor kurzem C. W. MONTGOMERY und G. K. ROLLEFSON⁹ für die von ihnen untersuchte Photoreaktion



ein Reaktionsschema angenommen, das aus fünf Urreaktionen besteht, von welchen die im folgenden mit (3) bezeichnete die *primäre Lichtreaktion* ist. Wir wollen das Schema wie das eines Dunkelvorganges behandeln und erst nachträglich berücksichtigen, daß die Reaktion (3) der primäre Lichtvorgang ist.

Das Reaktionsschema ist das folgende:



Wie man sieht, bilden die Urreaktionen (1) und (2) allein ein System, indem sie zur *Bruttoreaktion* (6) führen. Dieses System (I)

⁹ C. W. MONTGOMERY und G. K. ROLLEFSON, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, S. 4025.

ist ein Appendixsystem, weil seinen *zwei* Instabilen H und Cl nur *zwei* Urreaktionen gegenüberstehen. Die Urreaktionen (3), (4) und (5) mit den Instabilen COCl und Cl bilden das *Zirkularsystem* (II) *ohne* Bruttoumsatz. Letzteres System (II) ist der *Appendix* zu dem System (I), indem die Konzentration von Cl durch das System (II) mitbestimmt wird. Die Bedingungen dafür, daß H, Cl und COCl instabil sind, sind einerseits $k_1 \ll k_2$, anderseits $k_3 \ll k_4 [\text{CO}] \ll k_5 [\text{COCl}]$.

Für die Rechnung seien die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt bezeichnet:

$$\left. \begin{array}{ccccccc} \text{COCl}_2 & \text{H}_2 & \text{HCl} & \text{CO} & \text{COCl} & \text{Cl} & \text{H} \\ A & B & C & D & x & y & z \end{array} \right\} \quad (7)$$

Die Konzentrationen der Stabilen folgen aus der Umsatzvariablen ξ der Bruttoreaktion zu:

$$A = a - \xi \quad B = b - \xi \quad C = c + 2\xi \quad D = d + \xi \quad (8)$$

wo a, b, c, d die Anfangskonzentrationen sind.

Nunmehr sind *drei Fälle* zu unterscheiden:

1. Das System (I) werde *zuerst* stationär. Dann folgt für die Konzentrationen der Stabilen aus den Umsatzvariablen der Urreaktionen:

$$A = a - x_2 \quad B = b - x_1 \quad C = c + x_1 + x_2 \quad D = d + x_2 \quad (9)$$

Die Gegenüberstellung von (8) und (9) ergibt:

$$\xi = x_1 = x_2 \quad (10)$$

oder nach der Zeit differenziert das P. G. P.:

$$\xi' = k_1 B y = k_2 A z \quad (11)$$

Statt der Werte von y und z liefert die Gleichung (11) nur den Wert ihres *Verhältnisses*:

$$\frac{y}{z} = \frac{k_2 A}{k_1 B} \quad (12)$$

weil (I) ein Appendixsystem ist.

Wenn die Reaktionen des Appendix (II) so langsam sind, daß sie vernachlässigt werden können, so ist:

$$y + z = y_0 + z_0 = n = \text{konst.} \quad (13)$$

wo y_0 und z_0 die Anfangskonzentrationen von Cl und H sind, so daß aus (11), (12) und (13) für die Bruttoreaktion folgt:

$$\xi' = \frac{k_1 k_2 A B n}{k_1 B + k_2 A} \quad (14)$$

Können die Reaktionen des Systems (II) *nicht* vernachlässigt werden, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nach der in der ersten Abhandlung dargelegten Rechnungsweise:

$$\xi' = \frac{k_1 B}{k_4 D} \left\{ k_3 A - \left[k_3 A - \frac{k_2 k_4 A D n}{k_1 B + k_2 A} \right] e^{-k_4 D t} \right\} \quad (15)$$

welche Gleichung für $k_4 = 0$ zu (14) degeneriert.

2. Das System (II) werde *zuerst* stationär. Dann ist nach dem P. G. P.:

$$x_3' = x_4' = x_5' \quad (16)$$

und damit auch:

$$x_3 = x_4 = x_5 \quad (17)$$

Den Gleichungen (16) entspricht *keine* zeitliche Veränderlichkeit der *stabilen* Stoffe, weil der Zyklus (II) zu *keiner* Bruttoreaktion führt. Setzen wir in (16) die Partialgeschwindigkeiten ein:

$$k_3 A = k_4 D y = k_5 x^2 \quad (18)$$

so folgt:

$$y = \frac{k_3 A}{k_4 D} \quad x = \sqrt{\frac{k_3 A}{k_5}} \quad (19)$$

Wenn dann *später* auch das System (I) stationär geworden ist — und das ist der Fall, sowie die Bruttoreaktion (6) in (I) in die Hauptperiode tritt —, so gilt wieder die Beziehung (11) und (12), so daß für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion nach (19) und (11) wird:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 A B}{k_4 D} \quad (20)$$

Dieselbe Gleichung resultiert auch aus (15) für ein immer größer werdendes k_4 . Der Wert von x ist für die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion natürlich belanglos.

3. Werden die Systeme (I) und (II) *gleichzeitig* stationär, so gilt für die Stablen:

$$\left. \begin{aligned} A &= a - x_2 - x_3 + x_5 & B &= b - x_1 \\ C &= c + x_1 + x_2 & D &= d + x_2 - x_4 + x_5 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

und die Gegenüberstellung von (8) und (21) ergibt:

$$\xi = x_2 + x_3 - x_5 = x_1 = \frac{1}{2} (x_1 + x_2) = x_2 - x_4 + x_5 \quad (22)$$

woraus folgt:

$$\left. \begin{array}{l} \xi = x_1 = x_2 \\ x_3 = x_4 = x_5 \end{array} \right\} \quad (23)$$

identisch mit (10) und (17). Für die Geschwindigkeit resultiert abermals (20). Das muß so sein, denn das System (II) ohne Bruttoumsatz ist der Annahme gemäß stationär, und wenn die Bruttoreaktion statthat, muß auch das System (I) stationär geworden sein, gleichgültig ob der S. Z. des letzteren früher oder später eintritt.

Die unter 2. und 3. behandelten Fälle sind der Grenzfall, der aus der allgemeinen Gleichung (15) für ein wachsendes k_4 oder für ein immer rascher werdendes System (II) resultiert. Zu diesem Grenzfall führt auch die „übliche Rechenweise“, nach welcher:

$$\left. \begin{array}{l} x' = k_3 A + k_4 D y - 2 k_5 x^2 = 0 \\ y' = k_3 A - k_1 B y + k_2 A z - k_4 D y = 0 \\ z' = k_1 B y - k_2 A z = 0 \end{array} \right\} \quad (24)$$

gesetzt wird. Berechnet man hieraus x , y und z und setzt das in die Gleichung:

$$\xi' = D' = k_2 A z - k_4 D y + k_5 x^2 \quad (25)$$

so resultiert wieder der Ausdruck (20)¹⁰.

Berücksichtigt man, daß der Vorgang (3) die primäre Lichtreaktion ist, so hat man für $k_3 A$ zu setzen:

$$k_3 A = J_{\text{abs}} = J_0 A \quad (26)$$

§ 4. Die polymolekularen Reaktionszyklen. Um zu zeigen, daß das Operieren mit Reaktionszyklen keine mathematische Spielerei oder Liebhaberei ist, seien die polymolekularen Reaktionszyklen an *praktischen Beispielen* demonstriert.

So habe ich vor kurzem dargetan¹¹, daß die Zeitgesetze der *reversiblen Bleichlaugenreaktionen*, die durch eine außerordentliche Mannigfaltigkeit gekennzeichnet sind, durch ein Generalschema gedeutet werden können, in welchem *ein Reaktionszyklus* aufscheint.

¹⁰ MONTGOMERY und ROLLEFSON benützen die *übliche Rechenweise*, machen aber, indem sie setzen:

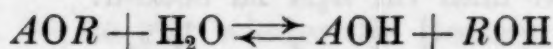
$$x' = k_3 A + k_4 D y - k_5 x^2 = 0$$

einen *stöchiometrischen Fehler* und gelangen daher zu einem *unrichtigen Rechenergebnis*.

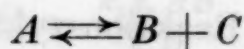
¹¹ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 40, 1934, S. 232 bzw. 240.

Nimmt man zu den Urreaktionen dieses Schemas noch die weitere Urreaktion $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HXO}$ hinzu, so resultiert eine Reaktionsfolge mit *zwei* eingeschalteten Reaktionszyklen und *vier* Reaktionswegen. Läßt man die Geschwindigkeiten auf letzteren *gleichzeitig* Null werden, so erhält man als Ausdruck für das P. M. R. *zwei* unabhängige Gleichungen. Durch letztere werden die Koeffizienten der beiden Reaktionszyklen dahin geregelt, daß die beiden Zyklen *keinen* Drehsinn zeigen. Aus diesem Schema folgen dann als Spezialfälle nicht nur die beobachteten Zeitgesetze, sondern auch noch weitere, die bisher noch nicht festgestellt werden konnten, weil die zugehörigen Reaktionen sich nach der Lage des Gleichgewichtes und der Geschwindigkeit an der Grenze der Meßbarkeit befinden. Die Form der Zeitgesetze dieser unmeßbaren Reaktionen und die Werte ihrer Koeffizienten lassen sich aber aus den gemessenen Reaktionen voraussagen. Gleichfalls folgen aus letzteren die Gleichgewichtskonstanten der Bleichlaugenreaktionen in Übereinstimmung mit den aus statischen Messungen festgestellten Werten.

Viele Reaktionen führen auf *drei* oder mehreren Reaktionswegen zu einem Gleichgewicht. Hieher gehört die *Hydrolyse der Organooxyde*¹² nach der Reaktionsgleichung:



Für ein *wässriges* Medium vereinfacht sich diese Reaktionsgleichung zu:



und der Verlauf dieser Reaktion erfolgt auf den *drei Reaktionswegen*:

$$\xi'_s = (k_s A - k'_s BC) h$$

$$\xi'_w = (k_w A - k'_w BC)$$

$$\xi'_a = (k_a A - k'_a BC) i$$

wo $h = [\text{H}']$ und $i = [\text{OH}']$ bedeutet.

Wenn die Geschwindigkeiten auf diesen drei Reaktionsbahnen gleichzeitig Null werden, so resultiert als Ausdruck für das P. M. R.:

¹² A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 33, 1927, S. 322.

$$\left. \begin{aligned} k_s' k_w &= k_s k_w' \\ k_a' k_w &= k_a k_w' \end{aligned} \right\}$$

Wenn wir aus diesen zwei Gleichungen zwei von den sechs Koeffizienten eliminieren (z. B. k_a' und k_w'), so folgt für die Gesamtgeschwindigkeit ξ' :

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_s' + \xi_w' + \xi_a' \\ \xi' &= \frac{(h k_s + k_w + i k_a) \Delta}{k_s} \\ \Delta &= k_s A - k_s' B C \end{aligned} \right\}$$

Da das Gleichgewicht zwischen H' und OH' erfahrungsgemäß immer eingestellt ist, ist $hi = w = \text{konst}$, und für ξ' können wir auch schreiben:

$$\xi' = \frac{(h^2 k_s + h k_w + w k_a) \Delta}{h k_s}$$

Die Stoffe B und C können auch *Säuren* sein. Angenommen, es sei B eine Säure, so müssen wir für Δ setzen:

$$\Delta = k_s A - \frac{k_s' C S h}{h + \delta}$$

wo S die Gesamtkonzentration der Säure und δ ihre Dissoziationskonstante ist.

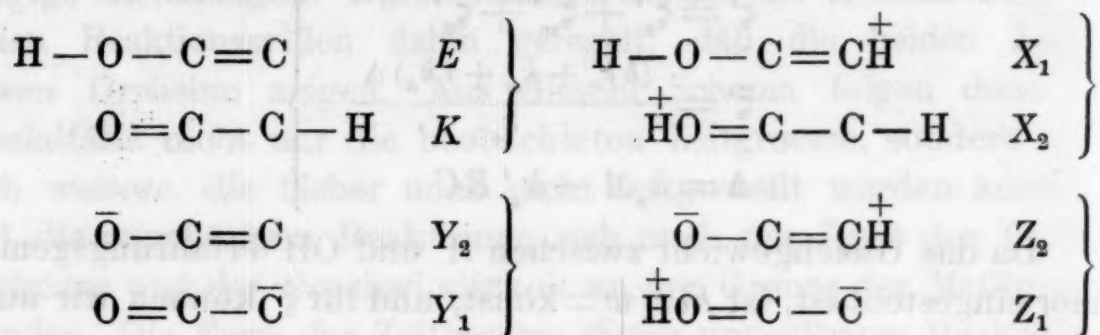
Die hier dargelegten Geschwindigkeitsgleichungen und ihre wechselseitigen Beziehungen auf Grund des P. M. R. sind rein *phänomenologisch*, weil wir über die Art der Wirkungsweise der Katalysatoren H' und OH' gar keine Annahmen gemacht haben. Wollen wir eine *Erklärung der Katalyse* geben, so müssen wir auf die *Urreaktionen* zurückgreifen, aus welchen die *Wirkungsweise der Katalysatoren* hervorgeht.

Eine solche Erklärung gibt die Theorie der „*prototropen Umwandlung*“. Wenn eine solche stattfinden soll, so muß nach T. M. LOWRY¹³ ein *Protongeber* (proton donator) D und ein *Protonnehmer* (proton acceptor) A zugegen sein. Zwischen beiden besteht das *Gleichgewicht*: $D \rightleftharpoons A + \oplus$. Das *Medium* selbst kann Protongeber oder Protonnehmer oder beides sein. Im letzteren Falle ist das Medium ein Amphoprotolyt¹⁴.

¹³ T. M. LOWRY, Journ. Chem. Soc. London 129, 1927, S. 2554.

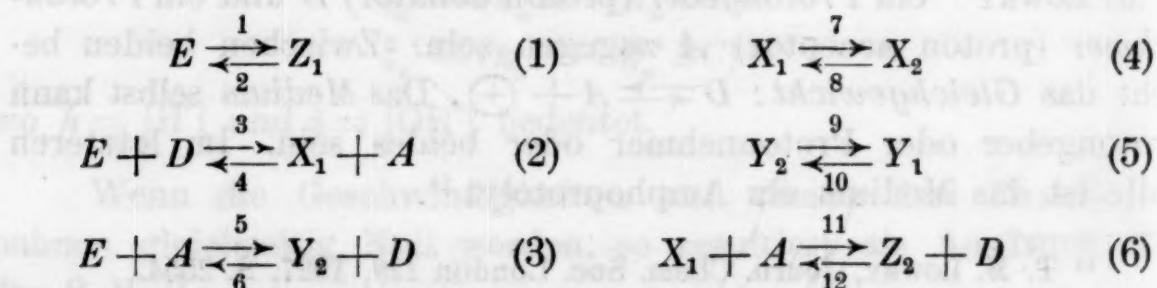
¹⁴ Über die Bezeichnungsweise siehe bei A. SKRABAL, Chem. Ztg. 58, 1934, S. 217.

In Anlehnung an die Darlegungen von T. M. LOWRY und in Ausbau der letzteren sei die prototrope Umwandlung an dem Beispiel der *Enol-Keton-Umlagerung* erörtert. Neben den *Stabilen Enol E* und *Keton K* wirken bei der Umwandlung als *instabile Reaktanten* die Kathionen X_1 und X_2 , die Anionen Y_1 und Y_2 und die beiden Zwitterionen Z_1 und Z_2 der Konstitution:

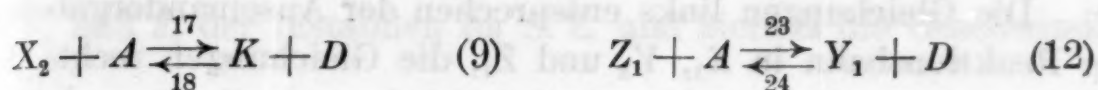
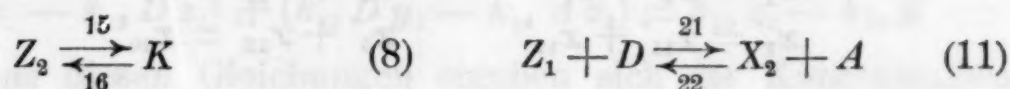


Die durch Klammern zusammengefaßten Stoffe sind *isomer*, das an erster Stelle angeführte Isomere ist von Enolkonstitution, das an zweiter Stelle von Ketonkonstitution. Von den Umwandlungen der Isomeren ineinander können $Y_2 \rightleftharpoons Y_1$ und $X_1 \rightleftharpoons X_2$ *direkt* stattfinden. Diese Umwandlungen sind *intramolekulare Vorgänge*, und ihr Verlauf ist von einem *Elektronenstrom im Molekül* begleitet. Die Umwandlungen $E \rightleftharpoons K$ und $Z_2 \rightleftharpoons Z_1$ können *nicht direkt* stattfinden, weil sie mit der *Verlagerung eines Protons im Molekül* verbunden wären. Nach der Theorie der prototropen Umwandlung kann eine Protonenumlagerung *nicht im Molekül*, sondern nur unter *Inanspruchnahme* des Protongebbers *D* und des Protonnehmers *A* *indirekt* erfolgen. Im Zuge der prototropen Umwandlung fließt daher ein *Elektronenstrom durch das Molekül* und ein *Ionenstrom durch das das Molekül umgebende Medium*. Die prototrope Umwandlung erinnert also an die Reaktion $\text{Zn} + 2\text{H} \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + \text{H}_2$ an einem Zink-Platin-Kontakt in Säuren¹⁵.

Diese Überlegungen führen zu zwölf Urreaktionen, die von links nach rechts verlaufen müssen, wenn die Bruttoreaktion $E \rightleftharpoons K$ in dieser Richtung verläuft:



¹⁵ Vgl. A. SKRABAL, Österr. Chem. Ztg. [2] 32, 1929, S. 12.

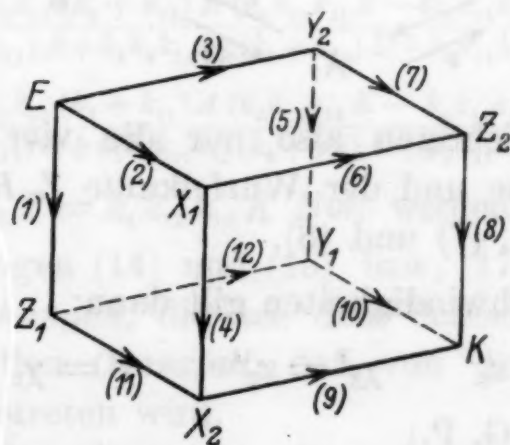


Die Umsatzvariablen dieser 12 Urreaktionen seien mit x_1 bis x_{12} bezeichnet.

Diese zwölf Urreaktionen lassen sich zu *sechs Einzelsystemen* kombinieren, die also auf *sechs* Reaktionswegen mit den Geschwindigkeiten ξ_1' bis ξ_6' zu $E \rightleftharpoons K$ als Bruttovorgang führen. Die *sechs Reaktionsbahnen* sind durch je drei Urreaktionen und ihre Instabilen charakterisiert:

$E X_1 Z_2 K$	(2) (6) (8)	$\xi_1' = x_6'$
$E Y_2 Z_2 K$	(3) (7) (8)	$\xi_2' = x_7'$
$E X_1 X_2 K$	(2) (4) (9)	$\xi_3' = x_4'$
$E Y_2 Y_1 K$	(3) (5) (10)	$\xi_4' = x_5'$
$E Z_1 X_2 K$	(1) (11) (9)	$\xi_5' = x_{11}'$
$E Z_1 Y_1 K$	(1) (12) (10)	$\xi_6' = x_{12}'$

Zur übersichtlichen Darstellung der sechs Reaktionswege schreiben wir die Stabilen E und K und die Instabilen $X_1 X_2 Y_1 Y_2 Z_1 Z_2$ in die Ecken eines Würfels. Die zwölf Würfelkanten entsprechen den zwölf Urreaktionen und die eingezeichneten Pfeile der Richtung der effektiven Reaktionen¹⁶:



Nach dem P. G. P. müssen im S. Z. zwischen den Geschwindigkeiten der Urreaktionen die Beziehungen bestehen:

¹⁶ Über diesen Begriff siehe A. SKRABAL, Z. physikal. Chem. (B) 3, 1929, S. 247.

$$\begin{array}{ll}
 x_2' = x_4' + x_6' & x_6' + x_7' = x_8' \\
 x_3' = x_5' + x_7' & x_4' + x_{11}' = x_9' \\
 x_1' = x_{11}' + x_{12}' & x_5' + x_{12}' = x_{10}'
 \end{array}$$

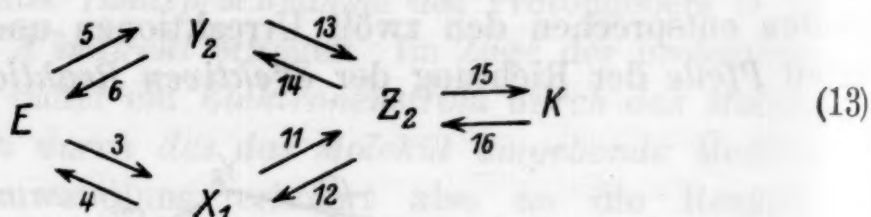
Die Gleichungen links entsprechen der Auseinandergabelung der Reaktionsbahn in X_1 , Y_2 und Z_1 , die Gleichungen rechts dem Wiederzusammenlauf zweier Reaktionsbahnen in Z_2 , X_2 und Y_1 .

Aus diesen sechs Gleichungen folgen die Konzentrationen der *sechs Instabilen* im S. Z. Ihre Einsetzung in die sechs Gleichungen für ξ_1' bis ξ_6' ergibt die Geschwindigkeiten für $E \rightleftharpoons K$ auf den sechs Reaktionswegen. Die Gesamtgeschwindigkeit von $E \rightleftharpoons K$ ist alsdann:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' + \xi_4' + \xi_5' + \xi_6' = -E' = +K'$$

Nach dem P. M. R. sollen die Geschwindigkeiten auf den Einzelbahnen gleichzeitig Null werden. Das gibt *fünf* Gleichungen, nach welchen die 24 Geschwindigkeitskoeffizienten der zwölf Urreaktionen geregelt sind.

Im Interesse der Raumersparnis sei auf die Durchführung der schleppenden Rechnung verzichtet. Wenn das *experimentell* gefundene Zeitgesetz der Enol-Keton-Umwandlung erhalten werden soll, *genügt* es, etwa die *folgenden zwei Reaktionsbahnen herauszugreifen*, womit wir die Geschwindigkeiten der Urreaktionen (1), (4), (5), (9), (10), (11) und (12) Null setzen:



Wir berücksichtigen also nur die vier Urreaktionen der oberen Würfel­fläche und der Würfelkante $Z_2 K$ oder die Urreaktionen (2), (3), (6), (7) und (8).

Für die Geschwindigkeiten gilt dann:

$$\chi_1' = x_6' \quad \chi_2' = x_7' \quad \chi' = \chi_1' + \chi_2'$$

und nach dem P. G. P.:

$$x_2' = x_6' \quad x_3' = x_7' \quad x_6' + x_7' = x_8'$$

welche Gleichungen aus den obigen durch *Entartung* hervorgehen.

Setzen wir für die Partialgeschwindigkeiten die Werte ein, so wird aus den drei letzten Gleichungen:

$$k_3 D E - k_4 A x_1 = k_{11} A x_1 - k_{12} D z_2$$

$$k_5 A E - k_6 D y_2 = k_{13} D y_2 - k_{14} A z_2$$

$$(k_{11} A x_1 - k_{12} D z_2) + (k_{13} D y_2 - k_{14} A z_2) = k_{15} z_2 - k_{16} K$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Konzentrationen x_1 , y_2 und z_2 der Instabilen im S. Z. und hieraus die Geschwindigkeiten:

$$\chi_1' = \frac{(k_6 + k_{13}) D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K) + (k_3 k_6 k_{11} k_{14} - k_4 k_5 k_{12} k_{13}) A D E}{k_6 k_{14} (k_4 + k_{11}) A + k_4 k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (14)$$

$$\chi_2' = \frac{(k_4 + k_{11}) A (k_5 k_{13} k_{15} E - k_6 k_{14} k_{16} K) - (k_3 k_6 k_{11} k_{14} - k_4 k_5 k_{12} k_{13}) A D E}{k_6 k_{14} (k_4 + k_{11}) A + k_4 k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (15)$$

Die Geschwindigkeiten auf diesen beiden Reaktionsbahnen haben den Nenner gemeinsam und im Zähler — bis auf das Vorzeichen — ein gemeinsames Glied. Letzteres enthält die Konzentrationen A , D , E , die im Reaktionszyklus auftreten, während die Konzentration K , die im Zyklus nicht aufscheint, auch in dem gemeinsamen Zählergliede fehlt. Das gemeinsame Zählerglied fällt in der Gesamtgeschwindigkeit $\chi' = \chi_1' + \chi_2'$ weg.

Das gemeinsame Zählerglied wird für:

$$k_3 k_6 k_{11} k_{14} = k_4 k_5 k_{12} k_{13} \quad (16)$$

Null, und da für diese Beziehung auch χ_1' und χ_2' gleichzeitig Null werden, liegt in dieser Beziehung das P. M. R. vor. Sie besagt, daß der Zyklus $E X_1 Z_2 Y_2 E$ keinen Drehsinn hat.

Eliminieren wir aus (16) eine der Konstanten, etwa das k_{14} , so erhalten wir für die beiden Teilgeschwindigkeiten nach (14) und (15):

$$\chi_1' = \frac{k_3 k_{11} (k_6 + k_{13}) D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_5 k_{13} k_{13} (k_4 + k_{11}) A + k_3 k_4 k_{11} k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_3 k_{11} k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (17)$$

$$\chi_2' = \frac{k_5 k_{13} (k_4 + k_{11}) A (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_5 k_{13} k_{13} (k_4 + k_{11}) A + k_3 k_4 k_{11} k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_3 k_{11} k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (18)$$

welche für $k_3 k_{11} k_{15} E = k_4 k_{12} k_{16} K$ Null werden.

Die Gleichungen (14) und (15) bzw. (17) und (18) sind die *allgemeinen Gleichungen*, die aus dem Schema (13) fließen. Sie gelten auch für den *Grenzfall*, daß von den Reaktionsbahnen in (13) *nur eine* betreten wird.

Setzen wir $k_5 = k_6 = k_{13} = k_{14} = 0$, so wird *nur* die Bahn $E X_1 Z_2 K$ betreten, für die Geschwindigkeit wird nach dem P. G. P. $\zeta' = x_2' = x_6' = x_8'$ oder:

$$\zeta' = \frac{D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_{12} D + k_{15} (k_4 + k_{11})} \quad (19)$$

$$\begin{array}{ll}
 x_2' = x_4' + x_6' & x_6' + x_7' = x_8' \\
 x_3' = x_5' + x_7' & x_4' + x_{11}' = x_9' \\
 x_1' = x_{11}' + x_{12}' & x_5' + x_{12}' = x_{10}'
 \end{array}$$

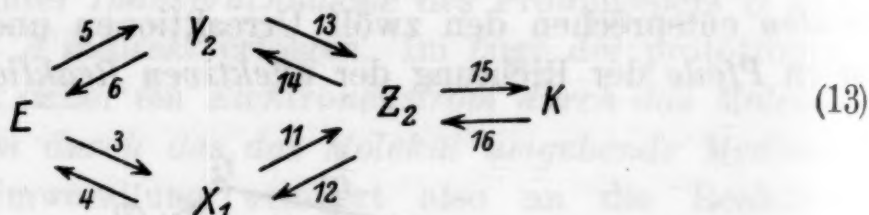
Die Gleichungen links entsprechen der Auseinandergabelung der Reaktionsbahn in X_1 , Y_2 und Z_1 , die Gleichungen rechts dem Wiederauslaufen zweier Reaktionsbahnen in Z_2 , X_2 und Y_1 .

Aus diesen sechs Gleichungen folgen die Konzentrationen der *sechs Instabilen* im S. Z. Ihre Einsetzung in die sechs Gleichungen für ξ_1' bis ξ_6' ergibt die Geschwindigkeiten für $E \rightleftharpoons K$ auf den sechs Reaktionswegen. Die Gesamtgeschwindigkeit von $E \rightleftharpoons K$ ist alsdann:

$$\xi' = \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' + \xi_4' + \xi_5' + \xi_6' = -E' = +K'$$

Nach dem P. M. R. sollen die Geschwindigkeiten auf den Einzelbahnen gleichzeitig Null werden. Das gibt *fünf* Gleichungen, nach welchen die 24 Geschwindigkeitskoeffizienten der zwölf Urreaktionen geregelt sind.

Im Interesse der Raumersparnis sei auf die Durchführung der schleppenden Rechnung verzichtet. Wenn das *experimentell* gefundene Zeitgesetz der Enol-Keton-Umwandlung erhalten werden soll, *genügt* es, etwa die *folgenden zwei Reaktionsbahnen herauszugreifen*, womit wir die Geschwindigkeiten der Urreaktionen (1), (4), (5), (9), (10), (11) und (12) Null setzen:



Wir berücksichtigen also nur die vier Urreaktionen der oberen Würfelkante und der Würfelkante $Z_2 K$ oder die Urreaktionen (2), (3), (6), (7) und (8).

Für die Geschwindigkeiten gilt dann:

$$\chi_1' = x_6' \quad \chi_2' = x_7' \quad \chi' = \chi_1' + \chi_2'$$

und nach dem P. G. P.:

$$x_2' = x_6' \quad x_3' = x_7' \quad x_6' + x_7' = x_8'$$

welche Gleichungen aus den obigen durch *Entartung* hervorgehen.

Setzen wir für die Partialgeschwindigkeiten die Werte ein, so wird aus den drei letzten Gleichungen:

$$k_3 D E - k_4 A x_1 = k_{11} A x_1 - k_{12} D z_2$$

$$k_5 A E - k_6 D y_2 = k_{13} D y_2 - k_{14} A z_2$$

$$(k_{11} A x_1 - k_{12} D z_2) + (k_{13} D y_2 - k_{14} A z_2) = k_{15} z_2 - k_{16} K$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Konzentrationen x_1 , y_2 und z_2 der Instabilen im S. Z. und hieraus die Geschwindigkeiten:

$$\chi_1' = \frac{(k_6 + k_{13}) D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K) + (k_3 k_6 k_{11} k_{14} - k_4 k_5 k_{12} k_{13}) A D E}{k_6 k_{14} (k_4 + k_{11}) A + k_4 k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (14)$$

$$\chi_2' = \frac{(k_4 + k_{11}) A (k_5 k_{13} k_{15} E - k_6 k_{14} k_{16} K) - (k_3 k_6 k_{11} k_{14} - k_4 k_5 k_{12} k_{13}) A D E}{k_6 k_{14} (k_4 + k_{11}) A + k_4 k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (15)$$

Die Geschwindigkeiten auf diesen beiden Reaktionsbahnen haben den Nenner gemeinsam und im Zähler — bis auf das Vorzeichen — ein gemeinsames Glied. Letzteres enthält die Konzentrationen A , D , E , die im Reaktionszyklus auftreten, während die Konzentration K , die im Zyklus nicht aufscheint, auch in dem gemeinsamen Zählergliede fehlt. Das gemeinsame Zählerglied fällt in der Gesamtgeschwindigkeit $\chi' = \chi_1' + \chi_2'$ weg.

Das gemeinsame Zählerglied wird für:

$$k_3 k_6 k_{11} k_{14} = k_4 k_5 k_{12} k_{13} \quad (16)$$

Null, und da für diese Beziehung auch χ_1' und χ_2' gleichzeitig *Null* werden, liegt in dieser Beziehung das P. M. R. vor. Sie besagt, daß der Zyklus $E X_1 Z_2 Y_2 E$ keinen Drehsinn hat.

Eliminieren wir aus (16) eine der Konstanten, etwa das k_{14} , so erhalten wir für die beiden Teilgeschwindigkeiten nach (14) und (15):

$$\chi_1' = \frac{k_3 k_{11} (k_6 + k_{13}) D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_5 k_{13} k_{13} (k_4 + k_{11}) A + k_3 k_4 k_{11} k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_3 k_{11} k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (17)$$

$$\chi_2' = \frac{k_5 k_{13} (k_4 + k_{11}) A (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_5 k_{13} k_{13} (k_4 + k_{11}) A + k_3 k_4 k_{11} k_{12} (k_6 + k_{13}) D + k_3 k_{11} k_{15} (k_4 + k_{11}) (k_6 + k_{13})} \quad (18)$$

welche für $k_3 k_{11} k_{15} E = k_4 k_{12} k_{16} K$ *Null* werden.

Die Gleichungen (14) und (15) bzw. (17) und (18) sind die *allgemeinen Gleichungen*, die aus dem Schema (13) fließen. Sie gelten auch für den *Grenzfall*, daß von den Reaktionsbahnen in (13) *nur eine* betreten wird.

Setzen wir $k_5 = k_6 = k_{13} = k_{14} = 0$, so wird *nur* die Bahn $E X_1 Z_2 K$ betreten, für die Geschwindigkeit wird nach dem P. G. P. $\zeta' = x_2' = x_3' = x_8'$ oder:

$$\zeta' = \frac{D (k_3 k_{11} k_{15} E - k_4 k_{12} k_{16} K)}{k_4 k_{12} D + k_{15} (k_4 + k_{11})} \quad (19)$$

Für diesen Grenzfall ergeben die *allgemeinen* Gleichungen (14) und (15) $\chi_1' = \zeta'$ und $\chi_2' = 0$. Je nach den relativen Werten der Glieder des Nenners in (19) verläuft die Reaktion $E \rightleftharpoons K$ entweder unkatalysiert oder durch D katalysiert.

Setzen wir $k_3 = k_4 = k_{11} = k_{12} = 0$, so wird *nur* die Bahn $E Y_2 Z_2 K$ betreten, für die Geschwindigkeit wird nach dem P. G. P. $\eta' = x_3' = x_7' = x_8'$ oder:

$$\eta' = \frac{A(k_5 k_{13} k_{15} E - k_6 k_{14} k_{16} K)}{k_6 k_{14} A + k_{15}(k_6 + k_{13})} \quad (20)$$

Für diesen Grenzfall ergeben die *allgemeinen* Gleichungen (14) und (15) $\chi_1' = 0$ und $\chi_2' = \eta'$. Je nach den relativen Werten der Glieder des Nenners in (20) verläuft die Reaktion $E \rightleftharpoons K$ entweder unkatalysiert oder durch A katalysiert.

Auf *beiden* Bahnen kann die Reaktion unkatalysiert, durch den Protongeber und durch den Protonnehmer katalysiert verlaufen.

Wir gelangen an der Hand des allgemeinen Schemas (13) zu *denselben Grenzfällen*, ob wir nun die Degenerierungen von *vorn herein* oder erst im *allgemeinen Rechenergebnis* vornehmen.

Das ändert sich sofort, wenn die Zerlegung des Generalsystems zu Einzelsystemen führt, die *Appendixsysteme* sind. Es soll das wieder an einem praktischen Falle, an der Kinetik der *Bildung der Halogenwasserstoffe aus ihren Elementen*, dargetan werden.

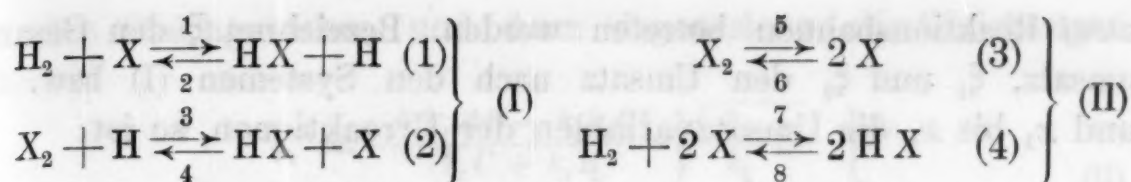
Weil die Kinetik der Jodwasserstoffbildung¹⁷ nach einem anderen Zeitgesetz erfolgt als die der Bromwasserstoffbildung¹⁸, hat man immer wieder versucht, beide Reaktionen auf ein *General-schema* zurückzuführen¹⁹, aus welchem die beobachteten Zeitgesetze als *Grenzfälle* eines *allgemeinen Zeitgesetzes* hervorgehen.

Das Zeitgesetz der Bromwasserstoffbildung weist eindeutig darauf hin, daß *Halogenatom* als instabiles Zwischenprodukt auftritt. Wenn letzteres auch an der Jodwasserstoffbildung teilnimmt, so kommen folgende *vier Urreaktionen* in Betracht:

¹⁷ M. BODENSTEIN, Z. physikal. Chem. 22, 1897, S. 1, und 29, 1899, S. 295.

¹⁸ M. BODENSTEIN und S. C. LIND, Z. physikal. Chem. 57, 1906, S. 168.

¹⁹ M. TRAUTZ, Z. anorg. Chem. 104, 1918, S. 169 bzw. 172.



wenn X das Halogen bedeutet.

Die vier Urreaktionen lassen sich zu *zwei Einzelsystemen* gruppieren, die jedes für sich zu $\text{H}_2 + \text{X}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HX}$ als Bruttovorgang führen. Das System (I) ist ein Appendixsystem, das System (II) ein Autosystem. Ein Einzelsystem, das zu einem Umsatz nach der Bruttoreaktion führt, muß vorher *stationär* werden. Alsdann sind drei Fälle zu unterscheiden.

Das System (I) werde *zuerst* stationär und führe die Bruttoreaktion zum *Gleichgewichte*. Die Reaktion (3) sei der Appendix. Die diesbezügliche Rechnung habe ich in der ersten Arbeit ausführlich dargelegt. Ähnlich ist die Rechnung, wenn die Reaktion (4) der Appendix ist. Es können aber auch (3) *und* (4) Appendixe sein. Im letzteren Falle können aber (3) *und* (4) *nicht* im Gleichgewichte sein, weil alsdann auch die Bruttoreaktion im Gleichgewichte sein muß und *dieses* Gleichgewicht nach dem System (II) erreicht worden wäre.

Der zweite Fall ist der, daß das System (II) *zuerst* stationär wird und das Gleichgewicht der Bruttoreaktion herbeiführt. Bezeichnen wir die Konzentrationen von H_2 , X_2 , HX , H , X wieder mit A , B , C , x , y , so folgt für die Geschwindigkeit χ' der Bruttoreaktion nach dem P. G. P.:

$$\chi' = x_3' = x_4'$$

oder

$$\chi' = k_5 B - k_6 y^2 = k_7 A y^2 - k_8 C^2$$

und also:

$$\chi' = \frac{k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2}{k_6 + k_7 A} \quad (5)$$

Diese beiden Fälle entsprechen *keinem Generalsystem*, weil die Bruttoreaktion auf *einem* Wege verläuft. Wenn die Bruttoreaktion auf *beiden* Reaktionswegen verlaufen soll, so müssen die Systeme (I) und (II) *gleichzeitig* oder nahezu gleichzeitig stationär werden, genauer gesagt: Wenn die Bruttoreaktion in die Hauptperiode tritt, müssen *beide* Systeme stationär sein. Alsdann ist das System der Urreaktionen (1) bis (4) ein Generalsystem, indem

zwei Reaktionsbahnen betreten werden. Bezeichnet ξ den Gesamtumsatz, ξ_1 und ξ_2 den Umsatz nach den Systemen (I) bzw. (II) und x_1 bis x_4 die Umsatzvariablen der Urreaktionen, so ist:

$$\begin{aligned} A &= a - \xi = a - x_1 - x_4 \\ B &= b - \xi = b - x_2 - x_3 \\ C &= c + 2\xi = c + x_1 + x_2 + 2x_4 \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 = x_1 + x_4 = x_2 + x_3 = \frac{1}{2}(x_1 + x_2 + 2x_4)$$

und für die Umsätze auf den Einzelbahnen:

$$\xi_1 = x_1 = x_2 \quad \xi_2 = x_3 = x_4$$

Differenzieren wir die letzteren Gleichungen nach der Zeit, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \xi_1' &= k_1 A y - k_2 C x = k_3 B x - k_4 C y \\ \xi_2' &= k_5 B - k_6 y^2 = k_7 A y^2 - k_8 C^2 \end{aligned}$$

als Ausdruck für das P. G. P.

Somit ergibt sich für die *Geschwindigkeiten des Generalsystems*:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \\ \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_5 B + k_8 C^2}{k_6 + k_7 A}} \\ \xi_2' &= \frac{k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2}{k_6 + k_7 A} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich zwar für $\xi_2' \gg \xi_1'$ die Gleichung $\xi_2' = \chi'$ nach (5), doch erhält man für $\xi_1' \gg \xi_2'$ nicht die Gleichungen, die für das *Einzelsystem* (I) gelten. Nach dem Appendixsystem (I) als Einzelsystem ist die Geschwindigkeit im allgemeinen eine *Zeitfunktion*, und die Gleichung für ξ_1' in (6) ist nur ein *Grenzfall* dieser Zeitfunktion.

Das P. M. R. verlangt, daß ξ_1' und ξ_2' nach (6) *gleichzeitig* Null werden. Das ist der Fall für:

$$k_1 k_3 k_6 k_8 = k_2 k_4 k_5 k_7 \quad (7)$$

und eliminieren wir hieraus das k_4 , so *bleibt* ξ_2' nach (6) und ξ_1' wird:

$$\xi_1' = \frac{k_1 k_3 (k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2)}{k_5 k_7 (k_2 C + k_3 B)} \sqrt{\frac{k_5 B + k_8 C^2}{k_6 + k_7 A}} \quad (8)$$

Die Gleichungen (6) des Generalsystems können entarten. Ist $k_5 B \gg k_8 C^2$ und $k_6 \gg k_7 A$, so wird die Urreaktion (3) zu einem

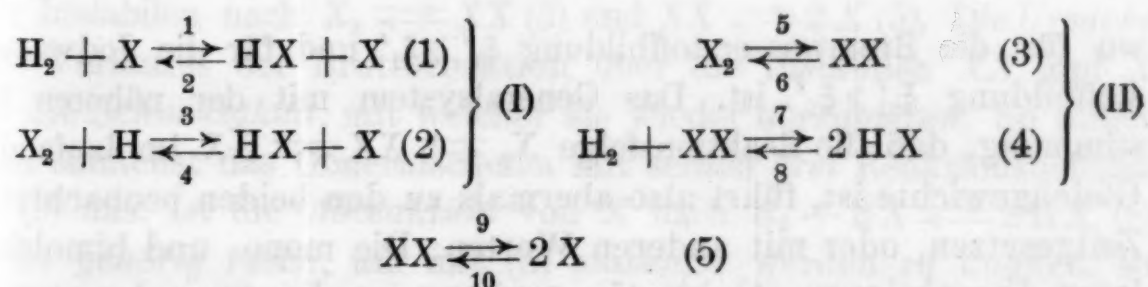
laufenden Gleichgewichte, und dann degenerieren die Gleichungen (6) zu:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 AB - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_5}{k_6} B} \\ \xi_2' &= k_7 \frac{k_5}{k_6} AB - k_8 C^2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Nach der ersten Gleichung in (9) verläuft die Bromwasserstoffbildung, nach der zweiten die Jodwasserstoffbildung. Bei der ersteren Reaktion ist $\xi_1' \gg \xi_2'$, bei der zweiten $\xi_2' \gg \xi_1'$. Unser Generalsystem und seine Geschwindigkeitsgleichungen (6) bzw. (9) beinhalten daher *beide Zeitgesetze*.

An diesem Generalsystem kann man beanstanden, daß die Urreaktion (4) von links nach rechts *dritter* Ordnung ist. Sehr wahrscheinlich sind nach dem „Prinzip der Einfachheit der Urreaktionen“ alle Urreaktionen erster oder zweiter Ordnung. Dieser Forderung kann man am einfachsten in der Weise Rechnung tragen, daß man die Reaktion $X_2 \rightleftharpoons 2 X$ in die Stufenfolge $X_2 \rightleftharpoons XX \rightleftharpoons 2 X$ zerlegt. Der Zwischenstoff XX , dessen Konzentration mit z bezeichnet werden möge, würde dann einerseits den Zustand von X_2 bedeuten, in welchem das Halogen *bereit* ist, in seine beiden Atome zu zerfallen, andererseits würde XX dem „Stoßkomplex“ oder „kritischen Komplex“ gleichkommen, welcher durchschritten wird, wenn $2 X$ zu X_2 reagiert.

Unser *neues Generalsystem* würde dann aus *fünf* Urreaktionen bestehen, die sich zu *zwei* Einzelsystemen *kombinieren* lassen:



Lassen wir beide Einzelsysteme *gleichzeitig* stationär werden, so folgt

$$\begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' & \xi_1' &= x_2' & \xi_2' &= x_4' \\ x_1' &= x_2' & x_3' &= x_4' + x_5' \end{aligned}$$

wo x_5' gegenüber x_4' verschwindend klein sein muß, wenn X *instabil* sein soll.

Die Gleichungen sind der Ausdruck für das P. G. P. Setzen wir die Werte für die Partialgeschwindigkeiten ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} k_1 A y - k_2 C x &= k_3 B x - k_4 C y \\ k_5 B - k_6 z &= k_7 A z - k_8 C^2 + k_9 z - k_{10} y^2 \end{aligned}$$

Das sind nur zwei Gleichungen, denen die drei Unbekannten x , y , z gegenüberstehen, was wieder damit zusammenhängt, daß das System (I) ein Appendixsystem ist und die Reaktion (5) der zugehörige Appendix. Die Methode der Lösung dieser Rechenaufgabe ist in der ersten Arbeit mitgeteilt. Treffen wir die *nähere Bestimmung*, daß der Appendix im laufenden Gleichgewicht ist, so wird $x_5' = 0$ und $k_9 z = k_{10} y^2$, und dann lautet für diesen Grenzfall die Geschwindigkeit des Generalsystems:

$$\left. \begin{aligned} \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \\ \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_9 (k_5 B + k_8 C^2)}{k_{10} (k_6 + k_7 A)}} \\ \xi_2' &= \frac{k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2}{k_6 + k_7 A} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

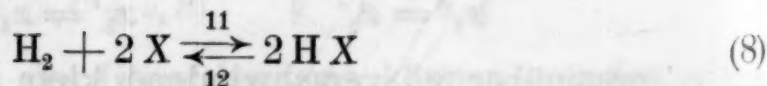
wo nach dem P. M. R. die Koeffizienten nach $k_1 k_3 k_6 k_8 = k_2 k_4 k_5 k_7$ miteinander verknüpft sind.

Für $k_5 B \gg k_8 C^2$ und $k_6 \gg k_7 A$ wird die Urreaktion (3) zu einem laufenden Gleichgewichte, und die Gleichungen in (6) degenerieren zu:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_9 k_5 B}{k_{10} k_6}} \\ \xi_2' &= k_7 \frac{k_5}{k_6} A B - k_8 C^2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wo für die Bromwasserstoffbildung $\xi_1' \gg \xi_2'$ und für die Jodwasserstoffbildung $\xi_2' \gg \xi_1'$ ist. Das Generalsystem mit der näheren Bestimmung, daß die Reaktionsfolge $X_2 \rightleftharpoons XX \rightleftharpoons 2X$ im laufenden Gleichgewichte ist, führt also abermals zu den beiden beobachteten Zeitgesetzen, oder mit anderen Worten: Die mono- und bimolekularen Urreaktionen (1) bis (5) genügen zur Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Nehmen wir zu den *fünf* Urreaktionen als *sechste* die Reaktion



mit der Umsatzvariablen x_6 hinzu, so bildet diese mit den Reak-

tionen (3) und (5) ein Einzelsystem, so daß drei Reaktionsbahnen vorliegen. Werden die drei Einzelsysteme gleichzeitig stationär, so ist nach dem P. G. P.:

$$\begin{aligned} x_1' &= x_2' & x_3' &= x_4' + x_5' & x_5' &= x_3' \\ \xi_1' &= \xi_1' + \xi_2' + \xi_3' & \xi_1' &= x_2' & \xi_2' &= x_4' & \xi_3' &= x_6' \end{aligned}$$

Das gibt die Geschwindigkeiten auf den drei Reaktionswegen:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1' &= \frac{k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C^2}{k_2 C + k_3 B} \sqrt{\frac{k_9 (k_5 B + k_8 C^2) + k_{12} (k_6 + k_7 A + k_9) C^2}{k_{10} (k_6 + k_7 A) + k_{11} (k_6 + k_7 A + k_9) A}} \\ \xi_2' &= \frac{(k_{10} + k_{11} A) (k_5 k_7 A B - k_6 k_8 C^2) + (k_7 k_{10} k_{12} - k_8 k_9 k_{11}) A C^2}{(k_{10} + k_{11} A) (k_6 + k_7 A) + k_9 k_{11} A} \\ \xi_3' &= \frac{(k_5 k_9 k_{11} A B - k_6 k_{10} k_{12} C^2) - (k_7 k_{10} k_{12} - k_8 k_9 k_{11}) A C^2}{(k_{10} + k_{11} A) (k_6 + k_7 A) + k_9 k_{11} A} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Das gemeinsame Glied in den Zählern von ξ_2' und ξ_3' rührt davon her, daß die Reaktionen (4), (5) und (8) einen Zyklus bilden. Das P. M. R. fordert:

$$\left. \begin{aligned} k_1 k_3 k_6 k_8 &= k_2 k_4 k_5 k_7 \\ k_7 k_{10} k_{12} &= k_8 k_9 k_{11} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

womit auch das gemeinsame Glied Null wird.

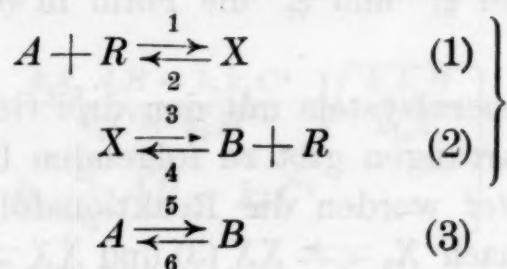
Aus (9) ist sofort ersichtlich, daß für $k_{11} = k_{12} = 0$ auch $\xi_3' = 0$ wird und ξ_1' und ξ_2' die Form in (6) annehmen, wie es ja sein muß.

Unser Generalsystem mit den drei Geschwindigkeiten in (9) und ihren Entartungen gibt zu folgenden Überlegungen Veranlassung. *Eingeleitet* werden die Reaktionsfolgen durch die *Bildung* der Instabilen nach $X_2 \rightleftharpoons XX$ (3) und $XX \rightleftharpoons 2 X$ (5). Die *Ursache* des Verlaufes der Bruttoreaktion über die Instabilen XX und X ist die *Schnelligkeit*, mit welcher sie wieder *abreagieren*. So bildet sich zunächst das Generalschema mit seinen drei Reaktionsbahnen in (9) aus. Ist die *Abreaktion* von X nach $H_2 + 2 X \rightleftharpoons 2 HX$ (8) *nicht gehörig rasch*, um mit (5) stationär werden zu können, so *staut* sich das X auf dem Wege $XX \rightleftharpoons 2 X$, welcher Weg nunmehr zu einer *Sackgasse*, d. h. zu einem *laufenden Gleichgewichte* geworden ist. Alsdann reagieren die Instabilen nur mehr auf den *zwei* Reaktionsbahnen ξ_1' und ξ_2' nach (6) ab. Ist auch die Abreaktion von XX nach $H_2 + XX \rightleftharpoons 2 HX$ zu *langsam*, um mit (3) stationär zu werden, so wird auch der Weg $X_2 \rightleftharpoons XX$ zu einer Sackgasse oder einem *laufenden Gleichgewichte*, und es resultiert das Appen-

diexsystem (I) mit den *laufenden Gleichgewichten* $X_2 \rightleftharpoons XX \rightleftharpoons 2X$ als Appendix. Somit können wir ein *Appendixsystem* als den *Torso eines Generalsystems* auffassen, wofür die *Einstellung der Appendixgleichgewichte* spricht, welche häufig festzustellen ist. Der Appendix ist alsdann ein wirklicher „Blinddarm“, das restliche Organ eines verkümmerten Generalsystems.

§ 5. **Die Typen der Katalyse.** Es wurde wiederholt versucht²⁰, die mannigfachen Erscheinungen der homogenen Katalyse vom Standpunkt der Zwischenstofftheorie, der universellsten Auffassung der Wirkung der Katalysatoren²¹, zu deuten. Unter Heranziehung der hier dargelegten Rechnungsmethoden möge dieser Versuch nochmals gemacht werden. Die Stablen und ihre Konzentrationen seien wieder mit $A, B, C, D \dots$, die Instablen mit $X, Y, Z \dots$, die katalytisch wirksamen Stoffe mit $R, S, M, P \dots$ bezeichnet. Die Konzentration der Katalysatoren sei so gewählt, daß sie, unbeschadet des Einganges der Katalysatoren in den Reaktionsmechanismus, *konstant* gesetzt werden kann. Das ist auch für die „Spurenkatalyse“ zulässig, wenn nur $X, Y, Z \dots$ gehörig instabil sind.

1. *Die einfache Katalyse.* Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ verlaufe unkatalysiert und durch R katalysiert nebeneinander nach dem Schema:



Die Geschwindigkeit der *katalysierten* Reaktion folgt aus dem P. G. P.:

$$\xi_1' = k_1 AR - k_2 x = k_3 x - k_4 BR$$

und daher ist die *Gesamtgeschwindigkeit*, wenn ξ_0' die Geschwindigkeit der Reaktion (3) ist:

$$\xi' = \xi_0' + \xi_1' = (k_5 A - k_6 B) + \frac{R(k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)}{k_2 + k_3} \quad (4)$$

²⁰ Siehe u. a. K. F. HERZFELD, Z. physikal. Chem. 98, 1921, S. 161; E. SPITALSKY, Z. physikal. Chem. 122, 1926, S. 257; G. M. SCHWAB, „Katalyse“, Berlin 1931.

²¹ A. MITTASCH, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 13.

Das P. M. R. verlangt die Relation $k_1 k_3 k_6 = k_2 k_4 k_5$, und eliminieren wir hieraus den Koeffizienten k_4 , so wird:

$$\xi' = (k_5 A - k_6 B) + \frac{k_1 k_3 R (k_5 A - k_6 B)}{k_5 (k_2 + k_3)} \quad (5)$$

oder für beliebig viele, in gleicher Weise wirkende Katalysatoren $R, S \dots$:

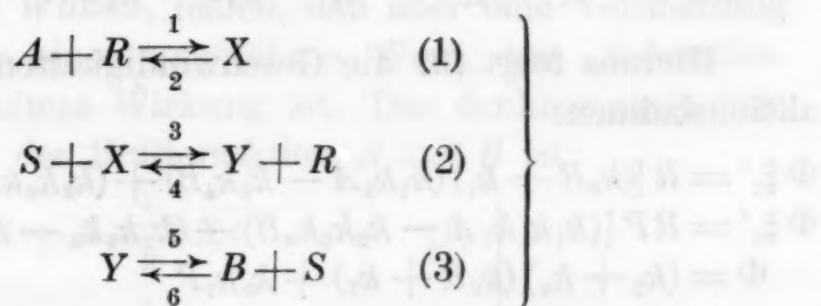
$$\xi' = \xi'_0 + \xi'_1 + \xi'_2 + \dots = (1 + \pi_1 R + \pi_2 S + \dots) \xi'_0 \quad (6)$$

wo $\pi_1, \pi_2 \dots$ Konstante sind.

Die Wirkung der einzelnen Katalysatoren *summiert* sich. Es wird gleich gezeigt werden, daß letzteres nicht notwendig der Fall sein muß.

Wie aus der Gleichung (6) hervorgeht, können einzelne Glieder des Klammerausdruckes gegenüber den anderen verschwindend klein sein. So ist sehr häufig die Geschwindigkeit der *unkatalysierten* Reaktion gegenüber der der katalysierten verschwindend, was zur Vereinfachung auch in der Folge angenommen sei.

2. Die Zwei- und Mehrstoffkatalyse. Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ verlaufe nach dem Schema des Einzelsystems:



Das P. G. P. verlangt:

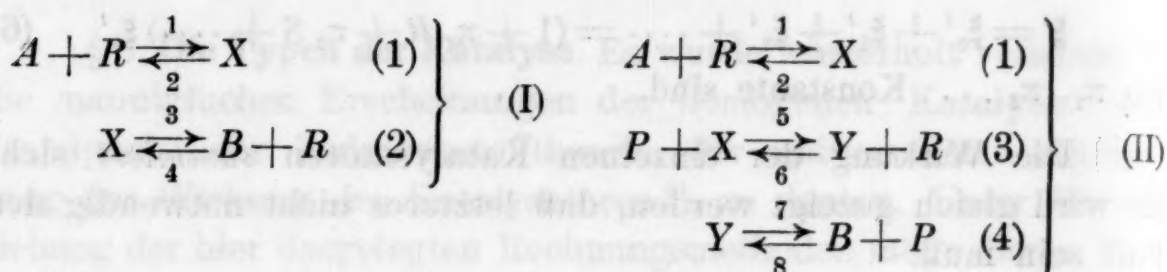
$$\xi' = k_1 A R - k_2 x = k_3 S x - k_4 R y = k_5 y - k_6 B S$$

und daher ist die Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{R S (k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2 k_5 + k_3 k_5 S + k_2 k_4 R} \quad (4)$$

Die Reaktion wird durch die Katalysatoren R und S beschleunigt, jedoch ist ihre Wirkung *keine* additive. Je nach dem Gliede, dessen Wert im Nenner des Bruches vorwaltet, kann die Geschwindigkeit der Reaktion *einem* der beiden Katalysatoren oder dem *Produkt* aus *beiden* proportional sein. Um die Reaktion in Gang zu setzen, bedarf es aber *beider* Katalysatoren, einer allein ist unwirksam. Daher liegt eine *Zweistoffkatalyse* vor, zum Unterschied von den sub 1. erwähnten *zwei Einstoffkatalysen*.

3. *Katalysator und Promotor.* Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$ werde durch den Katalysator R beschleunigt und die Wirkung des letzteren durch den an sich unwirksamen Stoff P verstärkt. Daher heißt letzterer *Verstärker, Aktivator oder Promotor*. Das Schema der Reaktion ist das eines Generalsystems, welches letzteres sich in zwei Einzelsysteme auflöst:



Beide Einzelsysteme ergeben $A \rightleftharpoons B$ als Bruttovorgang, so daß ein *Reaktionszyklus* vorliegt. Die Urreaktion (1) nimmt an beiden Einzelsystemen teil. Sie sind Autosysteme. Weil sich die Reaktionsfolge in X gabelt, so ist nach dem P. G. P.:

$$\begin{aligned} (k_1 AR - k_2 x) &= (k_3 x - k_4 BR) + (k_5 Px - k_6 Ry) \\ k_5 Px - k_6 Ry &= k_7 y - k_8 BP \\ \xi' &= \xi_1' + \xi_2' \quad \xi_1' = k_3 x - k_4 BR \quad \xi_2' = k_7 y - k_8 BP \end{aligned}$$

Hieraus folgt für die Geschwindigkeiten auf den beiden Reaktionsbahnen:

$$\left. \begin{aligned} \Phi \xi_1' &= R [(k_6 R + k_7) (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) + (k_3 k_6 k_8 - k_4 k_5 k_7) BP] \\ \Phi \xi_2' &= R P [(k_1 k_5 k_7 A - k_2 k_6 k_8 B) - (k_3 k_6 k_8 - k_4 k_5 k_7) B] \\ \Phi &= (k_2 + k_3) (k_6 R + k_7) + k_5 k_7 P \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Das *beiden* Einzelgeschwindigkeiten bis auf das Vorzeichen gemeinsame Glied rührt davon her, daß die Urreaktionen (2), (3), (4) einen eingeschalteten Zyklus bilden, während (1) außerhalb desselben liegt. Das P. M. R. verlangt:

$$k_3 k_6 k_8 = k_4 k_5 k_7 \quad (6)$$

womit ξ_1' und ξ_2' gleichzeitig Null werden.

Eliminieren wir mit Hilfe von (6) den Koeffizienten k_8 , so wird:

$$\left. \begin{aligned} \Phi \xi_1' &= R (k_6 R + k_7) (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) \\ k_3 \Phi \xi_2' &= R P k_5 k_7 (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

und die Totalgeschwindigkeit:

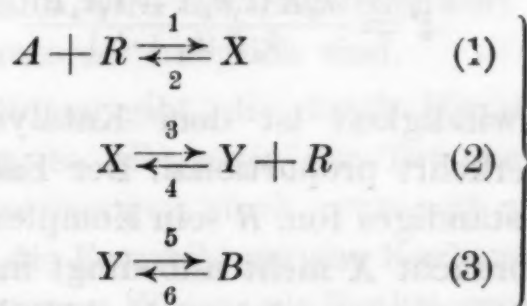
$$k_3 \Phi \xi' = R [k_3 (k_6 R + k_7) + k_5 k_7 P] (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B) \quad (8)$$

Der Ausdruck für ξ_2' ist der einer Zweistoffkatalyse. Für $P=0$ wird $\xi_2'=0$ und ξ_1' von der Form einer Einstoffkatalyse. Wenn $k_2 \ll k_3$ wird die Totalgeschwindigkeit, *unabhängig* von dem Werte von P :

$$k_3 \xi' = R (k_1 k_3 A - k_2 k_4 B)$$

Obwohl der Promotor eine *neue* Reaktionsbahn eröffnet, fließt auf *beiden* Bahnen der Reaktionsstrom *nicht* rascher als auf der alleinigen Bahn ξ_1' für $P=0$. Die Eröffnung einer neuen Bahn braucht also nicht notwendig eine Beschleunigung herbeizuführen, selbst dann nicht, wenn die neue Bahn als die raschere ausschließlich betreten wird. Es rührt dies davon her, daß für $k_2 \ll k_3$ die *beiden* Bahnen gemeinsame Reaktion $A + R \rightleftharpoons X$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Insoweit dies zutrifft, ist es für die Totalgeschwindigkeit belanglos, ob das Zwischenprodukt langsamer oder rascher weiterreagiert. Der Promotor vermag sich nur dann auszuwirken, wenn die *Abreaktion* von X geschwindigkeitsbestimmend ist.

4. *Das Bakerphänomen.* Darunter versteht man die Erscheinung, daß viele Reaktionen *ausbleiben*, wenn Spuren des Katalysators R , in der Regel *Wasser*, fehlen, daß aber eine Vermehrung des Katalysators über einen ungefähren Wert, den „*Schwellenwert*“, hinaus *ohne* weitere Wirkung ist. Das denkbar einfachste Schema dieser Art mit der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ ist:



Nach dem P. G. P. ist im S. Z. die Geschwindigkeit:

$$\xi' = k_1 AR - k_2 x = k_3 x - k_4 Ry = k_5 y - k_6 B$$

woraus sich ergibt:

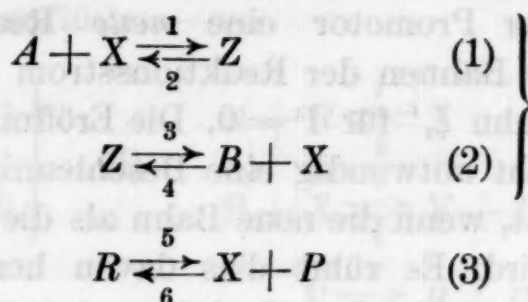
$$\xi' = \frac{R (k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2 k_4 R + (k_2 + k_3) k_5} \quad (4)$$

Für $k_2 k_4 R \ll (k_2 + k_3) k_5$ ist ξ' dem R *proportional*. Für $k_2 k_4 R \gg (k_2 + k_3) k_5$ ist ξ' von R *unabhängig*. Der Wert von R :

$$R = \frac{(k_2 + k_3) k_5}{k_2 k_4} \quad (5)$$

ist die zweckmäßigste Definition des „*Schwellenwertes*“.

5. *Der Antikatalysator oder Paralysator.* Darunter versteht man die Unwirksammachung oder Lähmung eines vorhandenen Katalysators R durch einen anderen Stoff, das Katalysatorgift oder den Antikatalysator P . Das folgende, zur Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ führende Schema gehört hieher:



Das System ist ein Appendixsystem und die Reaktion (3) der Appendix. Wenn X instabil sein soll, muß $k_5 \ll k_6 P$ sein. Das P. G. P. ergibt:

$$\xi' = k_1 A x - k_2 z = k_3 z - k_4 B x$$

und läßt also die beiden Instabilen *unbestimmt*. Das rührt davon her, daß unser System ein Appendixsystem ist, das in seiner Geschwindigkeit von der systemfremden Reaktion (3) mitbestimmt wird.

Unter der Voraussetzung, daß der Appendix im laufenden Gleichgewichte ist, lautet die Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{k_5 R (k_1 k_2 A - k_3 k_4 B)}{k_6 P (k_2 + k_3)} \quad (4)$$

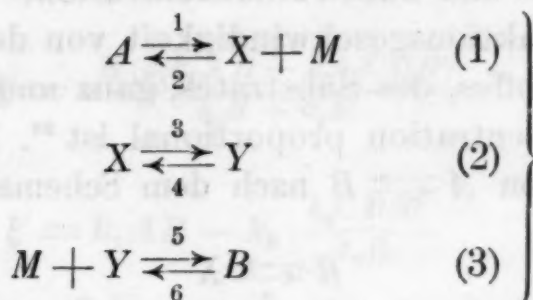
Die Geschwindigkeit ist dem Katalysator R direkt, dem Paralysator P verkehrt proportional. Der Fall ist z. B. realisiert, wenn X ein unbeständiges Ion, R sein Komplexion und P Komplexbildner ist. Es braucht X nicht unbedingt instabil zu sein, es genügt, wenn es unter den gegebenen Verhältnissen instabil ist.

6. *Der Moderator oder Stabilisator.* In der ersten Zeit der katalytischen Forschung wurde wiederholt die Meinung vertreten, daß negative Katalyse oder Reaktionsverzögerung nach der Zwischenstofftheorie nur durch die Lähmung eines vorhandenen Katalysators oder Spurenkatalysators erklärt werden könne. Die Durchrechnung der Schemata ergibt jedoch die Möglichkeit²² der Existenz von Stoffen, die *an sich verzögern* und die man in Gegen-

²² Sie wurde vor langer Zeit von R. WEGSCHEIDER, Z. physikal. Chem. 34, 1900, S. 310, vorausgesagt.

satz zu den Antikatalysatoren als Moderatoren oder Stabilisatoren bezeichnen kann.

Ein Schema mit der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$, die durch den Moderator M verzögert wird, ist das folgende:



Im S. Z. muß sein:

$$\xi' = k_1 A - k_2 Mx = k_3 x - k_4 y = k_5 My - k_6 B$$

woraus folgt:

$$\xi' = \frac{k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B}{k_2 k_4 + k_3 k_5 + k_2 k_5 M} \quad (4)$$

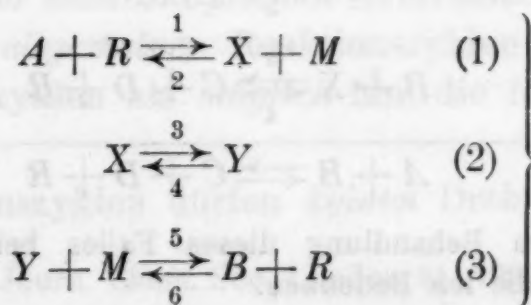
Für $(k_2 k_4 + k_3 k_5) \gg k_2 k_5 M$ ist die Geschwindigkeit von M *unabhängig*, für $(k_2 k_4 + k_3 k_5) \ll k_2 k_5 M$ ist sie dem M *verkehrt proportional*. Der Wert

$$M = \frac{k_2 k_4 + k_3 k_5}{k_2 k_5}$$

ist wieder ein „Schwellenwert“. Für sehr große Werte von k_2 und k_5 und sehr kleine von k_3 und k_4 ist die Reaktion (2) geschwindigkeitsbestimmend, dann wird der Schwellenwert derart klein, daß auch „Spurenmoderatoren“ möglich sind.

Wie es Reaktionen gibt, die durch *Wasserspuren* erheblich *beschleunigt* werden, so gibt es in der Tat auch Reaktionen, die durch geringe Wassermengen stark *verzögert* werden. Hieher gehört unter anderem die Esterbildung aus Karbonsäure und Alkohol. Da bei letzterem Vorgang Wasser als Reaktionsprodukt aufscheint, ist er ein „automoderatorischer“.

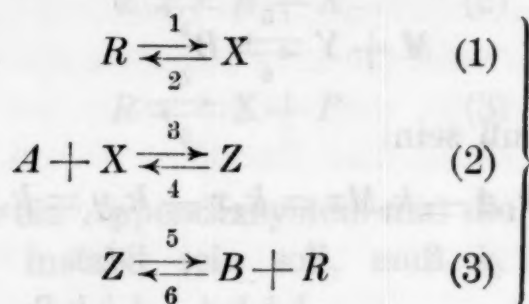
Die Reaktion $A \rightleftharpoons B$, die durch den Katalysator R beschleunigt und durch den Moderator M verzögert wird, ist die des Schemas:



und der Geschwindigkeit:

$$\xi' = \frac{R(k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2 k_4 + k_3 k_5 + k_2 k_5 M}$$

7. *Katalyse und Substratkonzentration.* Ab und zu kommt es vor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des reagierenden Stoffes, des Substrates, ganz *unabhängig* und nur der Katalysatorkonzentration proportional ist²³. Das ist der Fall bei der Bruttoreaktion $A \rightleftharpoons B$ nach dem Schema:



Nach dem P. G. P.:

$$\xi' = k_1 R - k_2 x = k_3 A x - k_4 z = k_5 z - k_6 B R$$

folgt für die Geschwindigkeit:

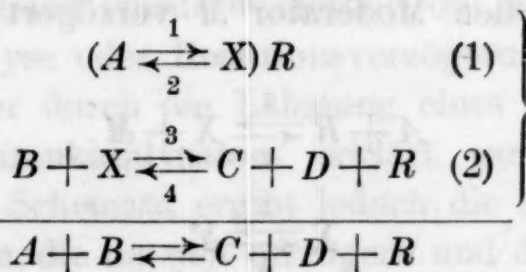
$$\xi' = \frac{R(k_1 k_3 k_5 A - k_2 k_4 k_6 B)}{k_2(k_4 + k_5) + k_3 k_5 A} \quad (4)$$

Wenn $k_2(k_4 + k_5) \ll k_3 k_5 A$ und damit die Urreaktion (1) allein geschwindigkeitsbestimmend, entartet die Gleichung (4) zu

$$\xi' = k_1 R - k_2 \frac{k_4 k_6 B R}{k_3 k_5 A} \quad (5)$$

Die Geschwindigkeit der Reaktion in der Richtung $A \rightarrow B$ ist *nur der Konzentration des Katalysators* proportional und daher *konstant*. Alsdann muß die Geschwindigkeit der *Gegenreaktion* dem A *verkehrt* proportional sein.

Natürlich kann bei *bimolekularen* Bruttoreaktionen die Geschwindigkeit *einem* der Reaktanten proportional, vom *anderen unabhängig* sein. So ist für das Schema:



²³ Gegen die Behandlung dieses Falles bei HERZFELD (l. c.) und SPITALSKY (l. c.) habe ich Bedenken.

durch welche Schreibweise angedeutet werden soll, daß die erste Teilreaktion nach irgendeinem Mechanismus durch R katalysiert wird, nach dem P. G. P.:

$$\xi' = (k_1 A - k_2 x) R = k_3 B x - k_4 C D R$$

und also:

$$\xi' = \frac{R (k_1 k_3 A B - k_2 k_4 C D R)}{k_2 R + k_3 B} \quad (3)$$

und für $k_2 R \ll k_3 B$:

$$\xi' = k_1 A R - k_2 \frac{k_4 C D R^2}{k_3 B} \quad (4)$$

Alsdann ist der Teilvorgang (1) geschwindigkeitsbestimmend. Der Fall ist im *Experimente*²⁴ realisiert für $A = \text{CH}_3\text{COCH}_3$, $B = \text{J}_2$, $C = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{J}$, $D = \text{J}'$ und $R = \text{H}$. Das X ist die Enolform des Azetons. Gemessen wird die durch Wasserstoffion beschleunigte Enolisierung des Ketons. Der Mechanismus dieser Katalyse wurde in § 4 dargelegt.

Zusammenfassung.

Im Anschluß an die Arbeit „Die instabilen Zwischenprodukte und die klassische chemische Mechanik“ wird gezeigt, daß sich ein „Reaktionsschema“ im allgemeinen in „Einzelsysteme“ zerlegen läßt. Jedes Einzelsystem führt zu einer „Bruttoreaktion“, d. h. zu einer Reaktion, deren Reaktionsgleichung nur Stabile enthält.

Ein Reaktionsschema, das sich in zwei oder mehrere Einzelsysteme mit derselben Bruttoreaktion zerlegen läßt, stellt „Reaktionszyklen“ dar. Die Reaktionszyklen sind eine überaus häufige Erscheinung.

Im allgemeinen sind die Reaktionszyklen „Zirkularreaktionen“, die einen Drehsinn aufweisen. Sie führen zu „Aggregationsgleichgewichten“, deren Gleichgewichtskonstante sich als Quotient zweier Aggregate aus Geschwindigkeitskoeffizienten darstellt.

Das „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ leugnet die Existenz derartiger allgemeiner Reaktionszyklen und stellt nur besondere Reaktionszyklen als möglich hin, die folgenden Forderungen genügen:

1. Die Reaktionszyklen dürfen keinen Drehsinn haben.

²⁴ H. M. DAWSON, Journ. Chem. Soc. London 95, 1909, S. 1860.

2. Die Geschwindigkeiten werden auf allen Reaktionsbahnen *gleichzeitig* Null.

3. Die Reaktionszyklen führen zu **GULDBERGSCHEN Gleichgewichten**, deren Konstante der Quotient aus den Koeffizienten von Wirkung und Gegenwirkung ist.

Nach R. WEGSCHEIDER ist das P. M. R. kein notwendiges, wohl aber ein wahrscheinliches Prinzip.

Wenn an den Reaktionszyklen *Lichtreaktionen* beteiligt sind, wird das P. M. R. *notwendig* durchbrochen.

Die Reaktionszyklen mit instabilen Zwischenprodukten werden an einer Reihe von praktischen Fällen besprochen.

Die Reaktionen, die unkatalysiert und katalysiert oder mehrfach katalysiert verlaufen, stellen Reaktionszyklen dar.

Die verschiedenen Typen der homogenen Katalyse werden vom Standpunkt der Zwischenstofftheorie erörtert.

Bestimmung der Struktur einiger einfacher Moleküle mit Elektroneninterferenzen

Von

H. BOERSCH

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität in Wien

(Mit 10 Textfiguren)

(Eingelangt am 31. Dezember 1934. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1935)

Es wurden Elektronenbeugungsaufnahmen an einigen Stoffen (C_3O_2 , COS , OF_2 , CF_4 , Azomethan und Diazomethan) gemacht und Schlüsse auf ihre Struktur gezogen. Im Zusammenhange damit werden die auf anderen Wegen erhaltenen Resultate besprochen.

Die zu erwartende Intensitätsverteilung der Streuung schneller Elektronen an Gasen ist nach DEBYE¹ und EHRENFEST²

$$(1) \quad J \sim \sum_i \sum_j F_i^E F_j^E \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \quad \begin{array}{l} l_{ij} = \text{Abstand des Atoms} \\ i \text{ vom Atom } j. \end{array}$$

$$(2) \quad x_{ij} = 4\pi l_{ij} \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \quad \begin{array}{l} \lambda = \text{Wellenlänge.} \\ \vartheta = \text{Streuwinkel.} \end{array}$$

Der Atomformfaktor beträgt für Elektronen:

$$(3) \quad F_i^E = \frac{Z_i - F_i^R}{\sin^2 \vartheta/2} \quad \begin{array}{l} Z = \text{Ordnungszahl.} \\ F^R = \text{Atomformfaktor für} \\ \text{Röntgenstrahlen.} \end{array}$$

Nach WIERL³ wird für die Modelldiskussion und Abstandsberechnung nur der Ausdruck

$$(4) \quad J^x \sim \sum_i \sum_j Z_i Z_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$$

berechnet. Von den vernachlässigten Beträgen ist der RUTHERFORD-Faktor $\frac{1}{(\sin \vartheta/2)^4}$ der wichtigste. Er und die unelastische Streuung verschieben die Maxima und Minima der Funktion (4) nach kleineren Werten, während der Atomformfaktor für Röntgenstrahlen diese Verschiebung teilweise kompensiert. Da bei der Vermessung der Aufnahmen das Auge von dem RUTHERFORD-Abfall ungefähr abstrahiert, so ist die Verschiebung der Maxima infolge der ver-

¹ P. DEBYE, Ann. Physik 46, 1915, S. 809.

² P. EHRENFEST, Amst. Akad. 23, 1915, S. 1132.

³ R. WIERL, Ann. Physik 8, 1931, S. 521, und 13, 1932, S. 453.

schiedenen, sich teilweise aufhebenden Einflüsse nicht genau anzugeben (siehe Fehlerdiskussion).

Konstruktion der Verteilungskurven. Für jedes einzelne Modell eines Moleküls muß die Abhängigkeit der Intensität vom Ablenkungswinkel gesondert berechnet und mit den Aufnahmen verglichen werden. Ein allgemeineres Verfahren ist zur Zeit nicht möglich.

Um zu der Überlagerungskurve zu gelangen, wurden daher F_i^E und F_j^E durch die Ordnungszahlen Z_i und Z_j der streuenden Atome ersetzt, die $Z_i Z_j \frac{\sin l_{ij} \alpha}{l_{ij}}$ Kurven gezeichnet, addiert und durch α dividiert.

Dieses Verfahren der Summation hat vor dem von WIERL, der die $\frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$ Kurven addiert, den Vorteil, daß die $\frac{\sin x_{ij}}{l_{ij}}$ Kurven einfacher zu zeichnen sind.

Um die Darstellung der Funktion $\frac{\sin l_{ij} \cdot \alpha}{l_{ij} \cdot \alpha}$ im Text zu vereinfachen, wurde dieser Ausdruck durch den Ausdruck $[l_{ij}]$ ersetzt⁴.

Zur ersten Abschätzung der Abstände in den untersuchten Molekülen wurde die Tabelle der Atomradien von PAULING⁵ für homöopolare Bindung benutzt.

Ein Vergleich der nach dieser Tabelle gewonnenen Atomabstände mit den bisher gemessenen Abständen zeigt, daß größere Abweichungen in der Regel nach PAULING⁶ als Resonanzeffekte zwischen verschiedenen LEWISSCHEN Elektronenstrukturen gedeutet werden können.

Die Hochspannung wurde von einer Gleichrichteranlage in Greinacher-Schaltung geliefert; mit einem Starke-Schröder-Hochspannungsvoltmeter wurde die Spannungskonstanz kontrolliert. Kleine Netzschwankungen konnten durch Belastungsänderungen des Hochspannungskreises ausreichend kompensiert werden. Kurzzeitige Schwankungen infolge der Periode des Wechselstroms wurden durch die Anlage sehr gut ausgeglichen und waren sicher kleiner (wie durch sehr scharfe Aufnahmen an festem NH_4Cl festgestellt wurde) als der unten angegebene Ablesefehler. Die Eichung auf Wellen-

⁴ R. WIERL, l. c.

⁵ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A. 18, 1932, S. 293.

⁶ L. PAULING, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, S. 988.

längen wurde durch Aufnahmen an NH_4Cl vollzogen (Gitterkonstante $= 3.86 \text{ \AA}$).

Für Gasaufnahmen wurde das Verfahren von WIERL der stoßweisen Gaseinführung benutzt. Das Verfahren wurde für bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Substanzen in der Weise verbessert, daß der gleichzeitige Einsatz des Gas- und Elektronenstrahles durch folgende Anordnung erreicht wurde. Die Mündung der Gasdüse wurde durch eine Gummikappe verschlossen, die auch dem aus der Blende kommenden Elektronenstrahl den Weg zum Film versperrte. Bei Freigabe der Düsenmündung wurde gleichzeitig der Elektronenstrahl freigegeben. Die Kondensation des ausströmenden Gases brachte keine wesentliche Verbesserung der Aufnahmen und wurde deshalb unterlassen. Aufnahmen von OF_2 konnten bis zu einem Werte von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = 1.9$ vermessen werden.

Fehlerberechnung: Bei der Berechnung der Fehler wurde der Unterschied zwischen möglichen „systematischen“ und zwischen direkten Meßfehlern gemacht. Der bei den gemessenen Abständen angegebene Fehler ist die Summe beider.

Der systematische Fehler setzt sich aus verschiedenen Teilen zusammen:

1. aus der Unsicherheit der Bestimmung der Wellenlängen aus der Eichkurve $\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \sim 0.2\%\right)$,

2. aus der Unbestimmtheit des Aufnahmeortes bei Gasen (der Abstand Düse—Film konnte auf $\pm 0.2 \text{ mm}$ genau angegeben werden. Wegen der unkontrollierbaren Ausbreitung des Gases wurde aber dieser Abstand nur auf 0.5 mm genau angegeben. Man erhält also bei durchschnittlich 10 cm Abstand der Düse vom Film eine Unsicherheit von 0.5%),

3. aus der Unsicherheit der Lage der Maxima in der theoretischen Streukurve. Diese Unsicherheit stammt aus dem Einfluß der vernachlässigten Größen in der theoretischen Verteilungskurve wie RUTHERFORD- und Atomfaktor und ist außerdem eine Funktion des Auges des Beobachters, des Photomaterials, der Beleuchtungseinrichtung usw. Diese Unsicherheit wurde relativ willkürlich aus dem flachen Teil eines Maximums bei einem x -Wert von zirka 17 ermittelt und beträgt durchschnittlich in allen Kurven zirka 1.5% .

Der systematische Fehler beträgt also insgesamt zirka 2·7%. Im Hinblick auf 2. und 3. sind auch die Fehlergrenzen der bisher mit Hilfe der Elektronenbeugung durchgeführten Abstandsmessungen kritisch zu werten.

Bei der Fehlerberechnung wurde auch in diesem Fall von dem Einfluß der Verunreinigung der Gase abgesehen. Diese Verunreinigungen dürften maximal 2—3% betragen, ihr Einfluß auf die Lage der Maxima aber erheblich kleiner sein.

Der direkte Meßfehler wurde entweder aus der Unsicherheit, mit der die Lage der einzelnen Maxima auf den Aufnahmen bekannt war, ermittelt oder aus den Abweichungen der aus den einzelnen Maxima berechneten Atomabstände, je nachdem welcher der beiden Fehler größer war.

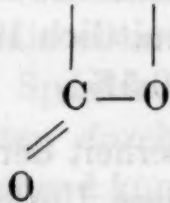
Zu der Berücksichtigung der systematischen Fehler ist zu sagen, daß leider bisher keine für Elektronenbeugungsversuche geeignete Vergleichssubstanz zur Verfügung steht, bei der die Atomabstände genau genug bekannt sind.

Neuerdings sind auch die von WIERL⁷ und DEBYE⁸ durch Elektronenbeugung bzw. Röntgenbeugung an CCl_4 erhaltenen CCl -Abstände von 1·82 bzw. 1·83 Å durch die Elektronenbeugungsmessungen von V. E. COSSLET und H. G. DE LASZLO⁹ und L. O. BROKWAY und F. T. WALL¹⁰ zweifelhaft geworden, die übereinstimmend einen Wert $d_{\text{C-Cl}}$ in CCl_4 von 1·75 bzw. 1·76 Å erhielten.

Kohlensuboxyd.

Für das Kohlensuboxyd standen zwei Modelle zur Diskussion:

1. $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ und 2. $\text{C}\equiv\text{C}$



Von ihnen entspricht das Modell (2) in mancher Hinsicht dem chemischen Verhalten, andererseits ist dagegen die Winkelung

⁷ R. WIERL, l. c.

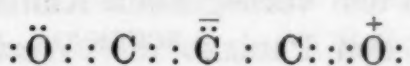
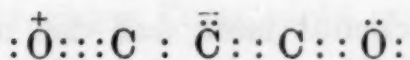
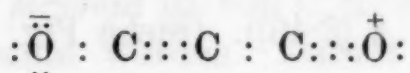
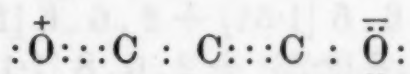
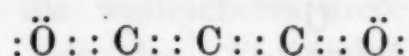
⁸ P. DEBYE, Physikal. Ztschr. 31, 1930, S. 419.

⁹ V. E. COSSLET und H. G. de LASZLO, Nature 134, 1934, S. 63.

¹⁰ L. O. BROKWAY und F. T. WALL, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 2373.

am $-\text{C}\equiv$ anzuführen, die nicht im Einklang mit der sonstigen Erfahrung steht.

Kohlensuboxyd wurde einige Male mittels Elektronenbeugung untersucht; die ersten Aufnahmen ergaben nur einen Ring, der nach beiden Seiten symmetrisch zu sein schien und deshalb für das zyklische Modell sprach. Daher wurde diese Ansicht zur Diskussion gestellt¹¹. Nach neueren Aufnahmen muß dieser Vorschlag zurückgenommen und das Ergebnis von BROKWAY und PAULING¹² bestätigt werden. Diese hatten aus Elektronenbeugungsdiagrammen ein lineares Modell mit den Abständen $\text{C}=\text{O} = 1.20 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und $\text{C}=\text{C} = 1.30 \pm 0.02 \text{ \AA}$ errechnet, bei dem Resonanz zwischen fünf LEWISSCHEN Elektronenstrukturen vorliegt:



Es war möglich, die Aufnahmen bis zu einem Werte von $\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda} = 1.4$ zu vermessen. An das erste und zweite scharfe Maximum schließt sich nach außen ein verschwommener Ring, der von den Maxima nicht durch ein Minimum getrennt ist. Auf das dritte Maximum folgt deutlich getrennt in nächster Nähe ein verschwommener Ring.

Tabelle 1.

Max.	$\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$	α gemessen	$\Delta \alpha$ aus $\Delta \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$
1	0.442	318°	2°
2	0.860	619°	2°
3	1.254	905°	13°
4	1.437	1034°	5°

Vermessungsfehler 1.0%

Systematischer Fehler 2.2%

¹¹ H. BOERSCH, Naturwiss. 22, 1934, S. 172.

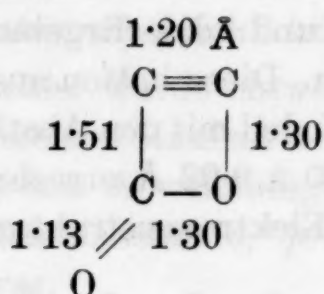
¹² L. O. BROKWAY und L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A. 19, 1933, S. 860.

Es wurden folgende Modelle untersucht:

1. lineares Modell mit den Abständen $C=O=1.20 \text{ \AA}$ und $C=C=1.30 \text{ \AA}$:

$$I \sim (4.6.6 [1.3] + 4.6.8 [1.2] + 4.6.8 [2.5] + 4.6.8 [3.8] + 2.8.8 [5]);$$

2. zyklisches Modell:



$$I \sim (2.6.6 [1.2] + 2.6.6 [1.51] + 2.6.6 [1.93] + 4.6.8 [1.3] + 2.6.8 [1.83] + 2.8.8 [2.26] + 2.6.8 [1.13] + 2.6.8 [3.04] + 2.6.8 [2.46]). \text{ (Siehe Fig. 1.)}$$

Aus der Fig. 1 erkennt man, daß das angegebene zyklische Modell ausscheidet. Nach den vorliegenden Aufnahmen ergibt sich eine geringe Streichung von den PAULING^{SCHEN} Werten. Korrekturfaktor: $(31.5/32 + 600/620 + 890/905) \cdot 1/3 = 0.98$.

Man erhält also ein lineares Modell mit den Abständen

$$C=O=1.18 \pm 0.04 \text{ \AA} \text{ und } C=C=1.27 \pm 0.04 \text{ \AA}.$$

Die größte Abweichung beim Maximum 4 stammt entweder aus einem subjektiven Fehler (siehe oben) oder ist durch eine kleine Änderung der Abstände des linearen Modells bedingt.

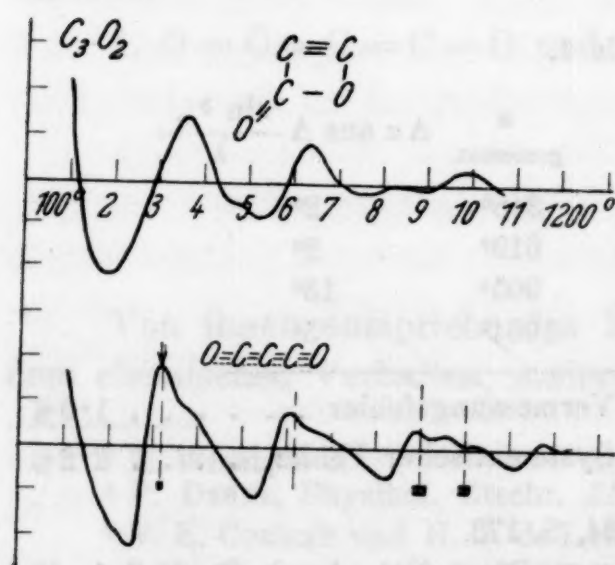


Fig. 1.

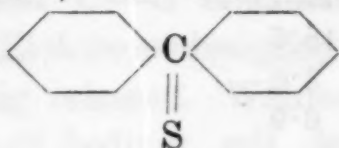
Bei genauerer Betrachtung der Kurve 1 wird man sagen können, daß es sehr wahrscheinlich möglich ist, ein zyklisches Modell zu konstruieren, bei dem die Verteilungskurve der des angegebenen linearen Modells sehr ähnlich wird, d. h. eine einwandfreie Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten dürfte auf dem Wege der Elektronenbeugung allein nicht mög-

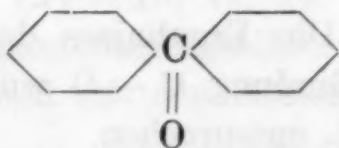
lich sein. Hierzu müßten vielmehr Dipolmessungen herangezogen werden, da beim linearen Modell das Dipolmoment wahrscheinlich sehr klein sein wird.

Kohlenstoffoxysulfid¹³.

Die Untersuchungen an COS wurden bisher nur für ein lineares Modell gedeutet, bei dem der Kohlenstoff zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel sitzt. STUART hält es aus den unten angeführten Gründen für möglich, daß das Molekül gewinkelt ist. Das vorliegende Material wurde daher auf die Möglichkeit einer Winkelung durchgesehen. Bei der Kristalluntersuchung mit Röntgenstrahlen fand VEGARD¹⁴ zwei Raumgruppen (C_3^4 , C_3^5), von denen er aber nur eine als die wahrscheinlichere diskutiert. Er findet ein lineares Modell mit den Abständen $C-O = 1.1 \text{ \AA}$ und $C-S = 1.96 \text{ \AA}$.

Das *elektrische Moment* ist von C. T. ZAHN und J. MILES¹⁵ zu $\mu = 0.65 \cdot 10^{-18}$ bestimmt worden. Daraus kann zwischen einer gewinkelten oder gestreckten Form nicht entschieden werden.

Bemerkenswert und für das lineare Modell sprechend¹⁶ ist aber die Tatsache, daß das Moment der CS-Gruppe in Dianisylthio-
keton CH_3  CH_3 um zirka $0.6 \cdot 10^{-18}$ größer ist als das

Moment der CO-Gruppe im Dianisylketon CH_3  CH_3 .

Man kann also das Moment des COS von $0.65 \cdot 10^{-18}$ als Differenz der Bindungsmomente von CS und CO verstehen.

Das *Ultrarotspektrum* wurde von C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE¹⁷ im Gebiete 1 bis 20μ , das *Ramanspektrum* von DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁸ untersucht. Den Deutungsversuchen der letzteren wird das lineare Modell zugrunde gelegt. Von BAILEY und CASSIE wird aus der Mittelstellung des COS-Spektrums zwischen

¹³ Herr Prof. A. KLEMENC hatte die große Liebenswürdigkeit, C_3O_2 und COS zur Verfügung zu stellen.

¹⁴ VEGARD, Z. Krystallogr. 77, 1931, S. 411.

¹⁵ C. T. ZAHN und J. MILES, Physical Rev. [2] 32, S. 497.

¹⁶ C. T. ZAHN, Physical Rev. 34, S. 397.

¹⁷ C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE, Proc. Royal Soc. London, A 135, 1932, S. 375, und Ztschr. Physik 79, 1932, S. 35.

¹⁸ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Physikal. Ztschr. 33, 1932, S. 165.

denen des CO_2 und CS_2 , indem die entsprechenden Frequenzen immer in der Reihenfolge CS_2 — COS — CO_2 ansteigen, auf den gestreckten Bau geschlossen. STUART¹⁹ hält es dagegen für möglich, daß ein gewinkeltes Modell existiert, da seiner Meinung nach das Ultrarotspektrum des gestreckten Modells eher dem des N_2O ähneln müsse als dem des symmetrischen CO_2 und CS_2 . Er weist auch darauf hin, daß die Erklärungsversuche von DADIEU und KOHLRAUSCH kein eindeutiges Resultat ergeben. Es soll daher an dieser Stelle auf die Ergebnisse der beiden Arbeiten eingegangen werden.

BAILEY und CASSIE berechnen nach der Methode von YATES die Bindungskräfte und finden für die Bindung CO 13·7 und für die Bindung CS $8\cdot5\cdot 10^5$ dyn/cm, entsprechend der Bindung $\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{S}$ (nach ihren Angaben der Bindung $\text{O}\equiv\text{C}=\text{S}$ entsprechend). KOHLRAUSCH und DADIEU finden von vier verschiedenen Wertepaaren das mit den Bindungskräften $\text{CO} = 13\cdot61$ und $\text{CS} = 8\cdot04$ am wahrscheinlichsten.

Tabelle 2.

Bindungskräfte (DADIEU-KOHLRAUSCH).

$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{O}-\text{H}$	$5\cdot0\cdot 10^5$ dyn/cm
$\text{C}\equiv\text{O}$	CO_2	13·7
$\text{C}\equiv\text{O}$	CO	18·6
$\text{C}-\text{S}$	$\text{C}-\text{S}-\text{H}$	3·0
$\text{C}\equiv\text{S}^{20}$	CS_2	6·9

Die Ergebnisse der beiden Autoren stimmen also überein. Die Bindung $\text{C}-\text{O}$ würde der in CO_2 , die Bindung $\text{C}-\text{S}$ der in CS_2 entsprechen.

Auf Grund von Abstandsmessungen und aus der Größe der Bindungsenergien nimmt PAULING²¹ in CO_2 und CS_2 Resonanz zwischen mehreren LEWIS^{SCHEN} Elektronenverteilungen an ($:\ddot{\text{O}}:\text{C}:::\text{O}:$, $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$, $:\text{O}:::\text{C}:\ddot{\text{O}}:$ bzw. $:\ddot{\text{S}}:\text{C}:::\text{S}:$, $:\ddot{\text{S}}:::\text{C}::\ddot{\text{S}}:$, $:\text{S}:::\text{C}:\ddot{\text{S}}:$). Man kann also auf Grund der Messung der Bindungskräfte aussagen, daß dem COS folgende LEWIS^{SCHEN} Strukturen bzw. Resonanz zwischen denselben zukommen: $:\ddot{\text{O}}:\text{C}:::\text{S}:$, $:\text{O}:::\text{C}:\ddot{\text{S}}:$, $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{S}}:$.

Für eine Resonanzstruktur in dem angegebenen Sinne spricht auch der Vergleich der gemessenen Bindungsenergien mit den errechneten Werten.

¹⁹ STUART, Molekülbau, Berlin 1934.

²⁰ Nach STUART, nach DADIEU und KOHLRAUSCH $\text{C}=\text{S}$.

²¹ L. PAULING, l. c.

Nach PAULING stimmen die gemessenen Bindungsenergien mit den aus den einzelnen Bindungen additiv zusammengesetzten bei einer einzigen LEWISSCHEN Elektronenstruktur bis auf zirka 3% überein.

Wenn Resonanz zwischen verschiedenen LEWISSCHEN Elektronenstrukturen vorliegt, so ergeben sich Abweichungen. Diese Abweichungen deutet PAULING als Resonanzenergien. Durch Vergleich der gemessenen mit den theoretischen Werten erhält er folgende Resonanzenergien²²:

Tabelle 3.

	Messung Bindungsenergie	Resonanz- energie
CO ₂	16·79	1·37 v. e.
CS ₂	12·46	0·46
COS	14·55	0·84

Hiebei ist die Bindungs- und Resonanzenergie des COS ungefähr das Mittel aus denen des CO₂ und CS₂.

Auf Grund der bei der Ramanuntersuchung an COS auftretenden $\Delta\nu$ berechnen DADIEU und KOHLRAUSCH das Trägheitsmoment und daraus die Abstände C—O = 1·04 und C—S = 2·3 Å. Der Abstand C—S erscheint von vornherein als unglaublich. Durch die Elektronenbeugungsversuche wird dieses Resultat auch als unrichtig erkannt. Wahrscheinlich wird der Fehler durch die Ungenauigkeit bedingt, mit der $\Delta\nu$ auftritt ($\Delta\nu = 19, 14, 14, 12$).

Von R. W. DORNT²³ wurden Elektronenbeugungsbilder am Gas erhalten. Er berechnet ein lineares Modell mit den Abständen CO = 1·13 und CS = 1·58 Å.

Der Aufnahmebereich der eigenen Aufnahmen betrug $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = 1·0$ und war somit ein wenig größer als bei R. W. DORNT.

Tabelle 4.

Max.	$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	α	$\Delta\alpha$
1	0·236	170°	8°
2	0·428	308°	9°
3	0·618	444°	11°
4	0·804	579°	7°
5	0·992	719°	11°
<hr/>			
Meßfehler			1·9%
Systematischer Fehler . .			2·2%

²² L. PAULING und J. SHERMAN, J. chem. phys. 1, 1933, S. 606.

²³ R. W. DORNT, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, S. 4126.

Die von den verschiedenen Bearbeitern vorgeschlagenen Modelle wurden zur Herstellung der theoretischen Streukurven benützt.

Die entsprechenden Ausdrücke sind:

Tabelle 5 (siehe Fig. 2).

1. DORNT (Elektronenbeugung):

$$\begin{array}{l} 1.13 \quad 1.58 \quad I \sim 6.8 [1.13] + 6.16 [1.58] + 8.16 [2.71] \\ O \equiv C \equiv S \end{array}$$

2. DADIEU und KOHLRAUSCH (Raman):

$$\begin{array}{l} 1.04 \quad 2.38 \quad I \sim 6.8 [1.04] + 6.16 [2.38] + 8.16 [3.42] \\ O \equiv C \cdots S \end{array}$$

3. VEGARD (Röntgen am Kristall):

$$\begin{array}{l} 1.10 \quad 1.96 \quad I \sim 6.8 [1.10] + 6.16 [1.96] + 8.16 [3.06] \\ O \equiv C - S \end{array}$$

4. Resonanz zwischen mehreren LEWISCHEN Elektronenstrukturen (PAULINGSCHE Bindungsradien) (Extremfall der dreifachen Bindung):

$$\begin{array}{l} 1.13 \quad 1.43 \quad I \sim 6.8 [1.13] + 6.16 [1.43] + 8.16 [2.56] \\ O \equiv C \equiv S \end{array}$$

Die Kurve gilt auch für die Struktur $O = C = S$ (nach PAULING) bei Multiplikation der Sinusargumente mit 1.14, d. h. die Maxima werden nach kleineren Werten verschoben.

5. Resonanz zwischen zwei LEWISCHEN Strukturen (PAULING):

$$\begin{array}{l} 1.13 \quad 1.63 \quad I \sim 6.8 [1.13] + 6.16 [1.63] + 8.16 [2.76] \\ O \equiv C = S \end{array}$$

Die gemessenen Werte sind auf den Zeichnungen als gestrichelte Linien eingetragen. Der mittlere Fehler der Vermessung ist durch die schraffierten Flächen angedeutet.

Die starke Abweichung des C—S-Abstandes im Kristall von dem im Gaszustande liegt wahrscheinlich an der Nichtberücksichtigung des Atomformfaktors in der Intensitätsberechnung der Röntgenstreuung im kristallinen Zustand.

Die Maxima in dem Modell von DORNT liegen durchwegs bei ein wenig zu kleinen Werten. Außerdem tritt eine größere Abweichung bei den Maxima 3 und 4 auf, die wahrscheinlich auf einem subjektiven Effekt beruht (siehe oben).

Ferner wurde noch eine Streukurve für ein COS-Modell mit dreifachen Bindungen ($O \equiv C \equiv S$) gezeichnet, die auch bei entsprechender Verzerrung für das Modell $O = C = S$ gilt. Nach den Kurven scheiden auch diese Möglichkeiten aus, da das erste Maximum fehlt und die übrigen Maxima zu stark von den gemessenen

Werten abweichen. Es scheint vielmehr, daß das Kohlenstoffoxy-
sulfid eine Struktur besitzt, die zwischen denen liegt, die durch

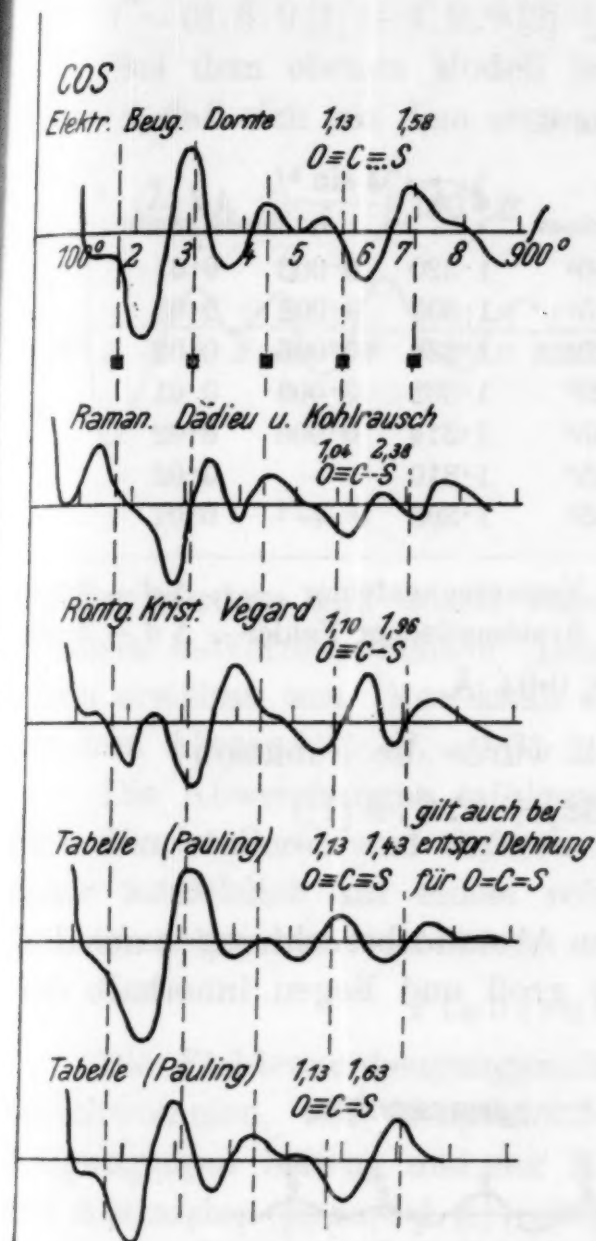


Fig. 2.

die Kurven 1 und 4 beschrieben werden. Diese Möglichkeit wird auch weiterhin dadurch gestärkt, daß in der Kurve 5 das vierte Maximum im Verhältnis zu den erhaltenen Bildern zu wenig ausgeprägt erscheint. Man wird also folgende Form annehmen können, bei der Resonanz zwischen den Strukturen $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:C}::\text{S:}$ und $\text{:}\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{S}}\text{:}$ und $\text{:O}::\text{C}::\ddot{\text{S}}\text{:}$ besteht: $\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{S}$ mit den Abständen $\text{C}\equiv\text{O} = 1.13 \pm 0.05$ und $\text{C}\equiv\text{S} = 1.58 \pm 0.06$ Å. Denn nach PAULING sind die Abstände für die Bindungstypen $\text{C}=\text{O} = 1.28$, $\text{C}\equiv\text{O} = 1.13$, $\text{C}=\text{S} = 1.63$, $\text{C}\equiv\text{S} = 1.43$ Å.

Die erhaltenen Werte sind also in Übereinstimmung mit den aus den Raman- und Ultrarotspektren errechneten Bindungskräften und -typen sowie den Bindungsenergien. Aus dieser Übereinstimmung wird es wahrscheinlich gemacht,

daß das Modell des Kohlenoxysulfids gestreckt ist.

Versuche, um ein ähnliches Diagramm aus einem gewinkelten Modell zu erhalten, wurden nicht gemacht, da nicht bekannt war, in welcher Weise die Variation des Winkels und der Abstände erfolgen müßte.

Tetrafluorkohlenstoff.

Über Tetrafluorkohlenstoff und Fluorsauerstoff gibt es noch keine Literatur, die für die vorliegende Arbeit bedeutungsvoll wäre. Chemisch verhält sich der Fluorkohlenstoff normal, so daß man auf das Tetraëdermodell schließen kann.

Von CF_4 konnten sehr schöne und klare Elektronenbeugungsaufnahmen erhalten werden, die bis zu einem Wert von $\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} = 1.7$ vermessen werden konnten.

Tabelle 6.

Max.	$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	α gemessen	α berechnet	$d (\text{\AA})$	$\frac{\Delta \sin \vartheta/2}{\lambda}$	$\Delta d (\text{\AA})$
1	0.295	278°	280°	1.320	0.003	0.01
2	0.516	487°	485°	1.307	0.002	0.03
3	0.757	715°	725°	1.330	0.005	0.02
4	0.983	928°	920°	1.302	0.009	0.01
5	1.218	1150°	1155°	1.314	0.006	0.02
6	1.470	1388°	1385°	1.310	—	0.02
7	1.690	1595°	1585°	1.302	—	0.01

Vermessungsfehler . . . $\Delta d \sim 0.7\%$

Systematischer Fehler . $\Delta d \sim 2.2\%$

$$d = 1.31 \pm 0.04 \text{ \AA}.$$

Für das tetraedrische Modell wurde die Funktion

$$I \sim (12.9.9 [1.632] + 8.6.9 [1])$$

berechnet (Fig. 3).

Die Vermessungsfehler in den Abstandsberechnungen aus den einzelnen Ringen sind nicht sehr groß und liegen innerhalb der

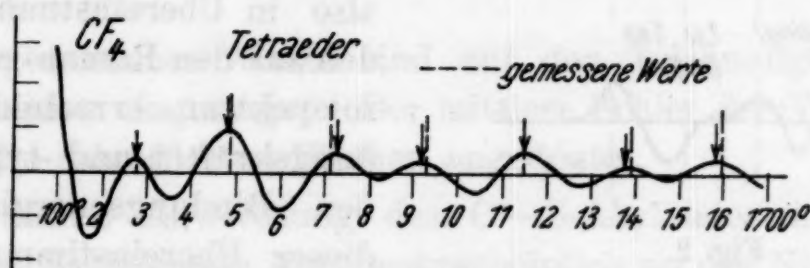


Fig. 3.

Fehlergrenze. Sie scheinen systematischen Charakter zu haben. Hiefür können zwei Gründe verantwortlich gemacht werden: entweder erstens ein subjektiver: die Abweichungen liegen an einem Fehler bei der Ausmessung infolge des verschieden steilen Intensitätsabfalles an den beiden Seiten eines Ringes, oder zweitens ein objektiver: die Abweichungen stammen von einer nichttetraedrischen Symmetrie des Modells. Eine kleine Abweichung davon könnte nach den vorliegenden Messungen allerdings nicht bestimmt werden.

Um die zweite Fehlermöglichkeit auszuschalten, wurde auch

die Streukurve eines ebenen Modells mit dem Kohlenstoff in der Mitte aufgezeichnet.

$$I \sim (8.6.9 [1] + 4.9.9 [2] + 8.9.9 [\sqrt{2}]) \text{ (siehe Fig. 4).}$$

Bei dem ebenen Modell liegen die Maxima bei so großen Werten, daß sich aus dem ersten Maximum ein C—F-Abstand von

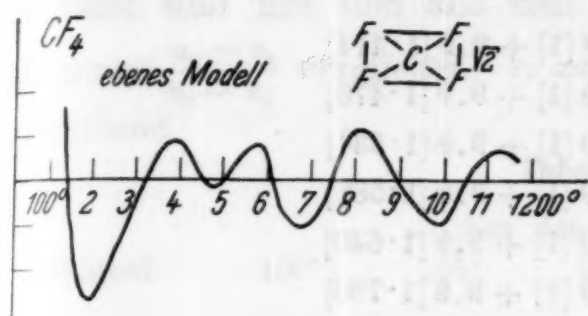


Fig. 4.

zirka 1.8 Å ergeben würde, was aber nach den bisherigen Erfahrungen ausgeschlossen erscheint.

Wenn man jetzt den Kohlenstoff aus der Ebene heraushebt und das Modell in eine Pyramide umbaut, so werden die F—F-Abstände im Verhältnis zu den C—F-Abständen

kleiner werden, und damit würde das erste Maximum zu noch größeren α -Werten wachsen. Diese Möglichkeit scheidet aber, wie schon erwähnt, aus. Man kann also auf ein tetraedrisches Modell mit dem Abstand C—F = 1.31 ± 0.04 Å schließen.

Die Abweichungen erfolgen nach Mittelwertbildung immer nach dem steileren und tieferen Abfall der Maxima und scheinen daher tatsächlich auf einem rein subjektiven Effekt (St.-John-Effekt) zu beruhen.

Fluorsuboxyd²⁴.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen von OF₂ waren ziemlich verschwommen, weil hauptsächlich nur der OF-Abstand zu der Beugungsfigur beitrug und der Ringdurchmesser infolge des kleinen Abstandes (zirka 1.4 Å) relativ groß ist.

Tabelle 7.

Max.	$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$	α_{100° berechnet	l_{100°	α ($l = 1.41$) gemessen	$\frac{\Delta \sin \vartheta/2}{\lambda}$	$\Delta \alpha$	Δl
1	0.479	470°	1.362	475°	0.005	6°	0.014
2	0.754	785°	1.448	765°	0.008	9°	0.015
3	1.189	1195°	1.398	1201°	0.012	13°	0.015
4	1.458	1495°	1.425	1475°	0.014	15°	0.015
5	1.886	1910°	1.406	1907°	0.006	6°	0.005

Vermessungsfehler . . . $\Delta d \sim 1.4\%$

Systematischer Fehler . $\Delta d \sim 2.2\%$

$d = 1.41 \pm 0.05$ Å bei einem Winkel von O—F—O $100^\circ \pm 3^\circ$.

O—F

²⁴ CF₄ und OF₂ wurden in dem Institut von Prof. RUFF, Breslau, hergestellt.

Die Aufnahmen können so beschrieben werden, daß das Max. 1 nahe an Max. 2, Max. 2 nahe an Max. 3, Max. 3 nahe an Max. 4, Max. 4 weit von Max. 5 liegt. Es wurden die Streukurven des gewinkelten Modells mit verschiedenen Winkeln gezeichnet.

Tabelle 7 a (siehe Fig. 5).

90°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.414]$
95°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.476]$
100°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.534]$
105°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.588]$
110°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.640]$
120°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.730]$
130°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [1.812]$
180°	$I \sim 2.8.9 [1] + 9.9 [2.000]$

Aus dem bloßen Augenschein konnte ohne Vermessung der Kurven ein F—O—F-Winkel von $100^\circ \pm 10^\circ$ geschätzt werden.

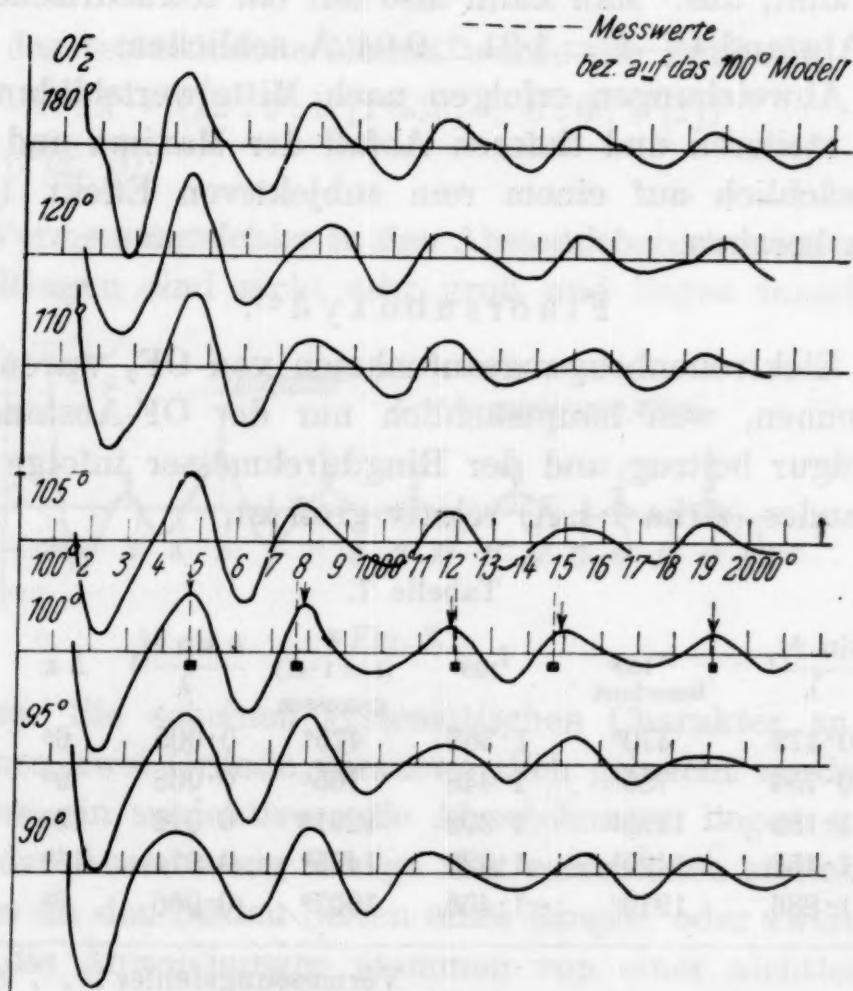


Fig. 5.

Kurven ähnlicher Bauart wie die von 100° in einem anderen Winkelbereich, etwa zwischen 90° und 50° und zwischen 130° und

180°, sind nicht möglich, so daß also der Winkel eindeutig bestimmt ist.

Um die Frage nach der Größe des Valenzwinkels genauer beantworten zu können, wurden die Verhältnisse $\frac{r_3 - r_2}{r_2 - r_1}, \dots$ gebildet und mit den aus den Kurven erhaltenen Werten der Maxima $\frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$ verglichen. r_i = Radius des Maximums i auf der Aufnahme.

Tabelle 8.

Winkel	Aus den Kurven					Aus den Messungen
	100°	105°	95°	90°	110°	
$\frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$	1.3	1.29	1.18	0.92	1.23	~ 1.5
$\frac{\alpha_4 - \alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_2}$	0.73	0.85	0.85	1.34	1.05	~ 0.6
$\frac{\alpha_5 - \alpha_4}{\alpha_4 - \alpha_3}$	1.4	1.06	1.09	0.70	0.75	~ 1.7

Die Abweichungen der $\frac{r_3 - r_2}{r_2 - r_1}, \dots$ untereinander sind wegen der Differenzbildung sehr groß. Trotzdem wird man sagen können, daß den gemessenen Werten nur das Modell $100^\circ \pm 3^\circ$ entspricht, obwohl auch hier die Abweichung außerhalb der Fehlergrenzen liegt.

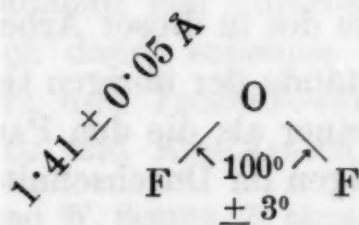
Die α -Werte für ein Modell zu bilden, das zwischen 100° und 105° bzw. 95° und 100° liegt, ist ziemlich wertlos, da die α -Werte der 100° -Kurve schon ein Extremum darstellen.

Es wurde jetzt mit Hilfe der Werte des 100° -Modells der mittlere Abstand der Bindung O—F zu

$$d = 1.41 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

O—F

errechnet. Man wird also das Modell des Fluorsuboxyds in folgender Weise beschreiben können:



Aus dem angegebenen Abstände und den gemessenen Werten wurden die zugehörigen α berechnet und in der 100° -Kurve eingetragen. Man erkennt, daß die gemessenen Werte in der glei-

chen Weise wie beim CF_4 immer nach der steileren Seite des Maximums verschoben sind, so daß man auch hier für die Abweichungen einen subjektiven Fehler wird verantwortlich machen können.

Von den beiden möglichen Strukturen $\ddot{\text{F}}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{F}}:$ und $\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{F}}:\ddot{\text{F}}:$ wurde nur die erste diskutiert, während die zweite als sehr unwahrscheinlich angesehen wurde. Zu einer ausreichenden Entscheidung wäre die Messung des Dipolmomentes und der Anisotropie wünschenswert.

Die gemessenen Abstände $\text{O}-\text{F} = 1.41 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und $\text{C}-\text{F} = 1.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$ weichen von den aus den PAULINGSCHEM Bindungsradien für homöopolare Bindung errechneten Abständen sehr stark ab ($d_{\text{C}-\text{F}} = 1.41$ und $d_{\text{O}-\text{F}} = 1.31 \text{ \AA}$ nach PAULING). Auch die Abweichung des $\text{C}-\text{F}$ -Abstandes in CF_4 von dem von MECKE aus dem Ultrarotspektrum des CH_3F berechneten Abstände $d_{\text{C}-\text{F}} = 1.43 \text{ \AA}$ ist in der gleichen Größenordnung. MECKE²⁵ macht allerdings die Angabe, daß der Einfluß der $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen nicht berücksichtigt wurde. Ferner kann man vielleicht auch auf die in der gleichen Richtung vorhandenen Abweichungen der CBr -Abstände in CBr_4 und CH_3Br hinweisen, natürlich unter der Voraussetzung, daß diese Angaben den Tatsachen entsprechen²⁶.

Für die Abweichungen der gemessenen Werte von den aus den PAULINGSCHEM Daten errechneten ist zu bemerken, daß man gerade bei dem Fluor als einem Reaktionspartner von besonderer Eigenart auch hinsichtlich der Kernabstände auf Überraschungen gefaßt sein muß.

Kurz vor Abschluß der Arbeit wurde dem Verfasser eine Arbeit von L. O. BROKWAY und F. T. WALL²⁷ bekannt über Abstandsmessungen mittels Elektroneninterferenzen an CCl_4 , CF_4 , SiCl_4 , SiF_4 , PCl_3 , PF_3 , AsCl_3 , AsF_3 , SnCl_4 .

Der Abstand $\text{C}-\text{F}$ in CF_4 wird von den genannten Verfassern zu $d_{\text{C}-\text{F}} = 1.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$ bestimmt, liegt also schon ein wenig außerhalb der Fehlergrenze des in dieser Arbeit genannten Wertes.

Die gemessenen Abstände der übrigen Gase in der genannten Arbeit sind durchwegs kleiner als die den PAULINGSCHEM Daten entsprechenden, und zwar zeigen im Durchschnitt die $\text{A}-\text{F}$ -Abstände

²⁵ R. MECKE, Leipziger Vorträge 1931.

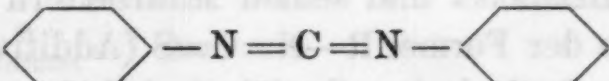
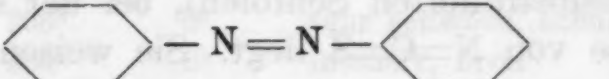
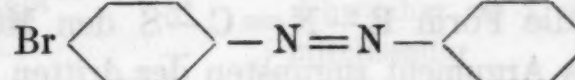
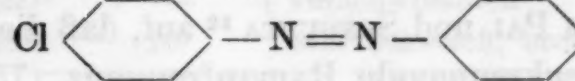
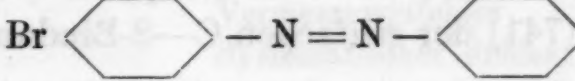

²⁶ STUART, l. c.

²⁷ L. O. BROKWAY und F. T. WALL, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 2373.

eine um 0.1 Å größere Abweichung als die entsprechenden A—Cl-Abstände.

A z o m e t h a n.

Folgende, von verschiedenen Bearbeitern gemessene Dipolmomente wurden zur Diskussion benutzt:

Karbodianil		1.89 ²⁸
Azobenzol		0.00 ²⁹
p—p'Dibromazobenzol	Br 	Br 0.00
p—Chlorazobenzol . .	Cl 	1.55
p—Bromazobenzol . .	Br 	1.42
Chlorbenzol		1.54
Brombenzol		1.52
Benzoisonitril		3.53

Daß eine Winkelung am =N— auftritt, wird durch das endliche Dipolmoment von Karbodianil bewiesen. Es könnte natürlich auch das Dipolmoment durch eine Winkelung am C_{arom}— oder am =C= erzeugt werden. Dagegen spricht aber die gesamte bisherige Erfahrung. Wie das Karbodianil im einzelnen gebaut ist, darüber kann keine Aussage gemacht werden. Bestimmt scheidet aber die Möglichkeit aus, daß das =C= Symmetriezentrum ist.

Die Entscheidung, ob beim Azobenzol die Syn- oder die Transform auftritt (die Antiform scheidet nach dem Vorhergehenden aus), fällt zugunsten der Transform, da Azobenzol und p-p'-Dibrombenzol das Moment Null ergeben und das Dipolmoment von p-Chlorazobenzol gleich dem Moment von Chlorbenzol ist.

Im Widerspruch damit scheinen die Ergebnisse zu stehen, die BERGMANN, SCHÜTZ und TSCHUDNOWSKY³⁰ an den Senfölen erhalten haben. DADIEU und KOHLRAUSCH³¹ hatten auf Grund der

²⁸ E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. phys. Chem. B. 19, 1932, S. 389.

²⁹ E. BERGMANN, L. ENGEL und ST. SANDER, Chem. Ber. 63, 1930, S. 2572.

³⁰ E. BERGMANN und MARIA TSCHUDNOWSKY, Z. phys. Chem. B. 17, 1932, S. 100, und E. BERGMANN und W. SCHÜTZ, Z. phys. Chem. B. 19, 1932, S. 389.

³¹ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 251.

Tatsache, daß im Ramanspektrum der Senföle die der dreifachen Bindung zugeordnete Frequenz auftritt, die Struktur $R-\overset{\text{C}}{\underset{\text{S}}{\text{N}}}$ angenommen. Diese Formel konnte auf Grund von Dipolmessungen von BERGMANN und seinen Mitarbeitern ausgeschlossen werden zugunsten der Formel $R-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (Additivität der Dipolmomente von parasubstituierten Senfölen), bei der die Bindung $R-\text{N}$ auf der Achse von $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ liegt. Sie weisen aber darauf hin, daß eventuell die Form $R-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{C}-\bar{\text{S}}$ den Molekülen des Senföles zukommt. Als Argument zugunsten der dritten Form stellen sie noch den Befund von PAL und SENGUPTA ³² auf, daß die der $\text{C}-\text{S}$ -Bindung in den Senfölen zukommende Ramanfrequenz (756) sehr ähnlich ist der Frequenz (741) der einfachen $\text{C}-\text{S}$ -Bindung in den Rhodaniden.

Parachormessungen lassen keine Entscheidung zwischen den Formen 1. und 3. zu, da der theoretische Parachor in beiden Fällen ungefähr gleich ist.

Man kann also bei den Senfölen aus den Ergebnissen an den Azoverbindungen, aus der Additivität der Dipolmomente und aus den Ramanfrequenzen schließen, daß die Form $R-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{C}-$ vorliegt.

Ein anderer Widerspruch gegen die Winkelung am $-\text{N}=\text{C}$ scheint sich nach STUART ³³ auch aus den Dipolmessungen an den Benzoisonitrilgruppen zu ergeben, wonach diese Gruppen nicht gewinkelt sind. Man muß aber bedenken, daß hier ein anderer Bindungscharakter des Stickstoffs an den Kohlenstoff vorliegt.

Für eine Winkelung am $-\text{N}=\text{C}$ sprechen dagegen die Ergebnisse der Elektronenbeugung an Methylazid $\left(\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}\equiv\text{N}\right)$ von BROKWAY und PAULING ³⁴.

Unter der Voraussetzung, daß nur ähnlich gebaute Substanzen miteinander Mischkristalle bilden, kann man aus der Tatsache, daß Mischkristallbildung von Azobenzol mit Stilben, nicht aber mit Isostilben eintritt, auf die Transkonfiguration des Azobenzols schließen ³⁵.

³² PAL und SENGUPTA, Indian J. Physics 5, 1930, S. 13.

³³ STUART, l. c.

³⁴ L. O. BROKWAY und L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A. 19, 1933, S. 860.

³⁵ G. BRUNI, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1904.

Ergebnisse der Elektronenbeugung. Azomethan wurde liebenswürdigerweise von Herrn G. GOLDFINGER in großer Reinheit zur Verfügung gestellt. Die Aufnahmen konnten bis zu einem Werte von $\frac{\sin \theta/2}{\lambda} = 1.4$ vermessen werden.

Tabelle 9.

Max.	$\frac{\sin \theta/2}{\lambda}$	α berechnet	$\Delta \alpha$	
1	0.289	208°	8°	sehr schwach, scharf
2	0.494	355°	8°	intensiv, breit
3	0.745	536°	8°	schwächer als 2, scharf
4	—	—	—	{ miteinander verschwommen
5	1.201	865°	—	
6	1.436	1032°	10°	sehr schwach, breit

Vermessungsfehler ~ 1.6%
Systematischer Fehler . . ~ 2.2%

Da für das Modell des Azomethans der Bindungscharakter festliegt (es gibt nur eine LEWISSCHE Struktur), so dürften auch die PAULINGSCHEN Abstände im großen und ganzen stimmen. Es wurden daher alle Verteilungskurven mit den gleichen „Hauptabständen“ gerechnet.

Tabelle 10 (siehe Fig. 6 u. 7).

1. Lineares Modell:

$$I \sim \overbrace{(2.7.7 [1.24] + 4.6.7 [1.47] + 2.6.6 [1.06] + 2.6.7 [2.07])}^A +$$

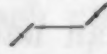

N = N	C — N	C — H	N — — H
-------	-------	-------	---------

$$+ 2.6.7 [3.22] + 2.6.6 [4.65] + 4.6.7 [2.71] + 2.6.6 [4.18])$$

N — — — H	C — — — — H	C — — — N	C — — — — C
-----------	-------------	-----------	-------------

bei Winkelung nicht berechenbar von Winkelung abhängig

2. Gewinkeltes Modell:

		C — — N	C — — — C
	a) 100°	$I \sim (A + 4.6.7 [2.095] + 2.6.6 [3.34])$	
„	b) 110°	2.24	3.57
„	c) 120°	2.34	3.74
„	d) 130°	2.48	3.87
	e) 110°	2.24	2.266
„	f) 120°	2.34	2.73
„	g) 130°	2.48	3.15

Die Winkelung des Azomethans wird in der Verteilungskurve am Auftreten des ersten Maximums erkannt. Das erste Maximum findet man nur bei einer relativ starken Veränderung des linearen

Normalmodells (Knickung um 110°) und nur in dem verhältnismäßig schmalen Bereich von 30° . Man kann jetzt also rückwärts

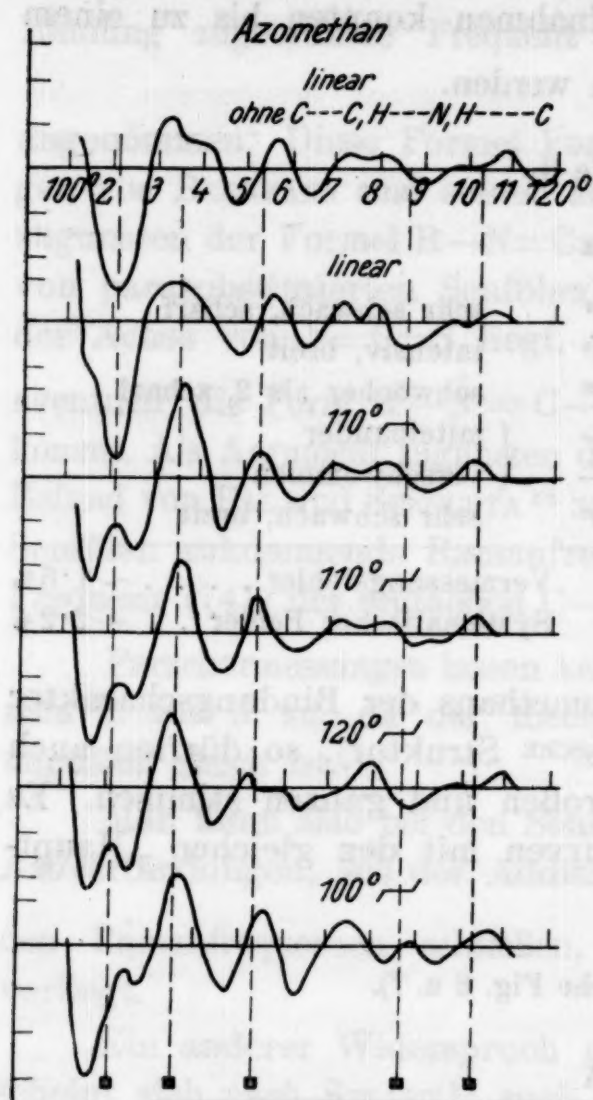


Fig. 6.

schließen, daß der erste Ring nur bei einer sehr starken Veränderung der relativen Abstände des linearen Modells auftreten wird. Diese starke Veränderung ist aber wegen des eindeutigen Bindungscharakters sehr unwahrscheinlich. Damit der angegebene Ring auftritt, müßte auch eine stärkere Verschiebung der Hauptabstände am linearen Modell aus dem Grunde geschehen, weil bei einer Änderung eines Hauptabstandes sich die übrigen unabhängigen Abstände in der Weise ändern, daß die Gesamtänderung (in bezug

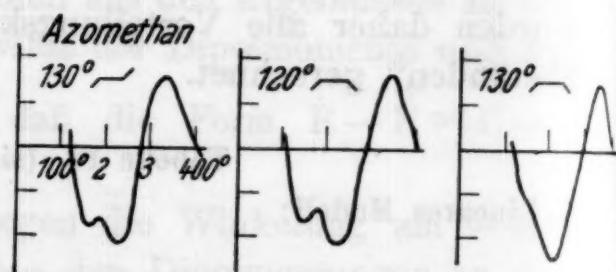


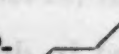


Fig. 7.

auf das erste Maximum) zum größten Teil kompensiert wird.

Nach den Verteilungskurven scheidet also das lineare Modell aus verschiedenen Gründen aus: a) weil das erste Maximum nicht auftritt, b) weil das zweite Maximum zu unscharf erscheint, c) weil das dritte und vierte Maximum nicht miteinander verschwommen sind. Zwischen der Cis- und der Transform kann man nach den Aufnahmen nicht entscheiden (siehe Kurve 110°  und ). Hier muß man also auf die Dipolmessungen am Azobenzol zurückgreifen und die Transform als gegeben annehmen. Für die Transform entspricht nur die Kurve von 110° den Tatsachen, da bei der 100° - und 120° --Kurve die Verteilung zu stark von den gemessenen Werten abweicht. Das Modell des Azomethans ist also in folgender Weise zu beschreiben:

turen auf Grund von Dipolmessungen zu treffen, ist nicht gelungen. Die Größe und Richtung des Momentes des CN_2 -Radikals gestattet wohl, die Formen (2) und (3) jede für sich auszuschneiden, aber das theoretische Moment der ringförmigen Struktur ist wegen der Winkelung der elektrischen Dipolvektoren ungefähr gleich dem Moment $\text{C}-\text{N}$ im Modell (4). Denn hier werden sich wegen der Resonanz zwischen den Formen (2) und (3) die Momente $\text{C} \leftarrow \text{N}$ und $\text{N} \rightarrow \text{N}$ bei der Messung in der zur Resonanzfrequenz langsamen Frequenz des elektrischen Meßfeldes ungefähr aufheben.

Wegen der Explosionsgefahr war die Darstellung mit Vorsicht durchzuführen. Die erste und zweite Probe explodierte bei der Manipulation, ohne größeren Schaden anzurichten. Erst nach der dritten Darstellung gelang es unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, fünf Elektronenbeugungsaufnahmen zu machen. Von diesen waren nur zwei bis drei Aufnahmen vermeßbar, denn wegen der Explosionsgefahr wurde ein Manometer nicht verwendet.

Der Gang der Untersuchung wurde dadurch gestört, daß nach der Blindaufnahme in unmittelbarer Nähe des Primärflecks ein heller Hof auftrat, der von der Blende erzeugt wurde. Mit diesem Hof überlagerte sich der durch die Streuung am Gas entstandene Intensitätsverlauf derart, daß auf den Gasaufnahmen ein sehr schwacher Ring auftrat. Um die Möglichkeit eines durch Gasinterferenzen entstandenen Ringes auszuschneiden, wurden in dem betreffenden Gebiet die Verteilungen verschiedener Strukturen des Diazomethans berechnet. Folgende Verteilungen wurden untersucht:

Tabelle 11 (siehe Fig. 8).

1. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.6.7 [1 \cdot 97] + 2.2.7 [2 \cdot 10]$
ohne H --- N.
2. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.6.7 [2 \cdot 10] + 2.2.7 [2 \cdot 10]$
ohne H --- N.
3. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 10]$
ohne C -- N und H --- N.
4. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 10] + 2.6.7 [1 \cdot 47] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 25] + 2.2.7 [3 \cdot 30]$
ohne C -- N.
5. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 26] + 2.6.7 [1 \cdot 30] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 10] + 2.2.7 [3 \cdot 28]$
ohne C -- N.
6. $I \sim 2.7.7 [1 \cdot 26] + 2.6.7 [1 \cdot 47] + 2.2.6 [1 \cdot 06] + 2.2.7 [2 \cdot 25]$
ohne C -- N und H --- N.

Der oben erwähnte erste Ring kann nach den $\sin l_{ij} \cdot \alpha$ -Kurven nur durch die H - - N-, H - - - N- und C - - N-Beiträge verursacht werden. Von diesen Summanden ist der H - - N-Abstand von einer Winkelung des Modells unabhängig, der H - - - N-Einfluß bei einer

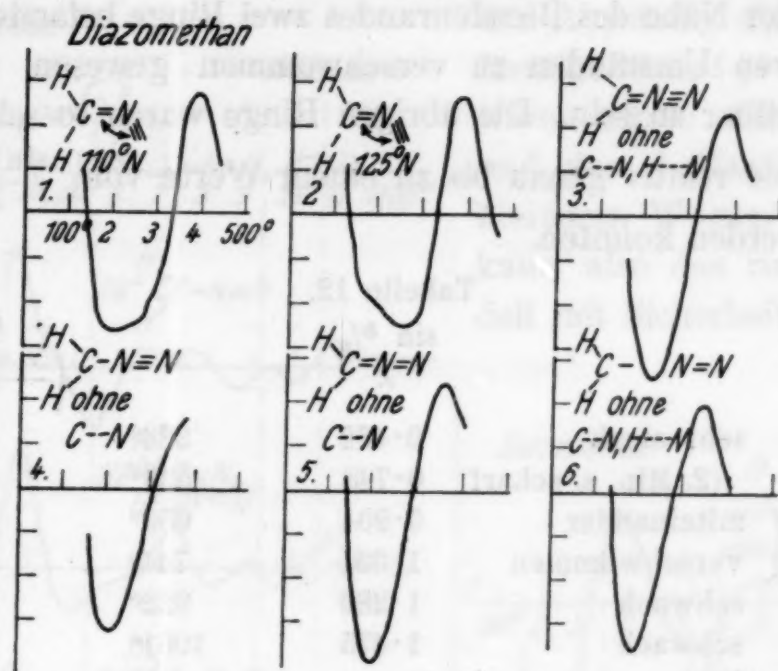


Fig. 8.

Winkelung wegen einer eventuellen Rotation oder Drillungsschwingung nicht berechenbar. Nur der C - - N-Abstand ist von einer Winkelung abhängig und berechenbar. Es wurden daher nur die von der Winkelung des Modells unabhängigen Glieder superponiert und untersucht, ob durch entsprechende Wahl der Abstände das erste Minimum so breit und so flach gemacht werden konnte, daß das hier vorhandene, von einer Winkelung des Modells abhängige Maximum des C - - N-Abstandes in der Superpositionskurve ein Maximum hätte erzeugen können.

Das Maximum, das durch den C - - N-Abstand erzeugt wird, ist auf jeden Fall zu breit und zu schwach, um in dem ohnehin sehr steilen und sehr schmalen Minimum bei der Superposition ein Maximum erzeugen zu können. Denn wie man aus der Figur sieht, ändert sich die Breite des Minimums bei den einzelnen Modellen nur unwesentlich.

Das ringförmige Modell wurde deshalb nicht in diesen Teil der Untersuchung eingezogen, weil hier überhaupt kein Maximum irgendeines Abstandes in der Nähe des durch Superposition entstandenen ersten Minimums auftritt.

Es ist also bewiesen, daß der erste Ring nicht durch das Diazomethan selbst, sondern durch eine Beugungserscheinung an der Blende erzeugt wurde.

Da der Druck des Diazomethans nicht meßbar war (siehe oben), wurden daher Aufnahmen erhalten, bei denen der hintere Blendenrand noch sichtbar war, und andere, bei denen die Aufnahme stark verschleiert war. Dennoch konnte aber erkannt werden, daß sich in der Nähe des Blendenrandes zwei Ringe befanden, die auch unter anderen Umständen zu verschwommen gewesen wären, um genau vermeßbar zu sein. Die übrigen Ringe waren so scharf und intensiv, daß sie relativ genau bis zu einem Werte von $\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda} = 1.5$ vermessen werden konnten.

Tabelle 12.

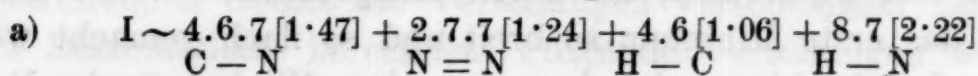
Max.		$\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}$	α	$\frac{\Delta \alpha}{\left(\frac{\Delta \sin \frac{\vartheta}{2}}{\lambda}\right)}$
1	sehr stark	0.462	333°	5°
	(2. Min. s. scharf	0.748	539°	4°)
2	{ miteinander	0.904	650°	13°
3	{ verschwommen	1.031	744°	8°
4	schwach	1.280	922°	10°
5	schwach	1.475	1061°	12°
	breit			

Vermessungsfehler . . = 1.2 %

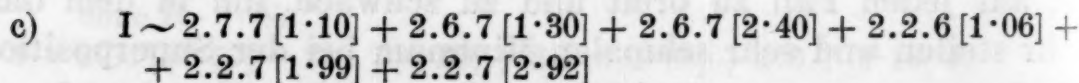
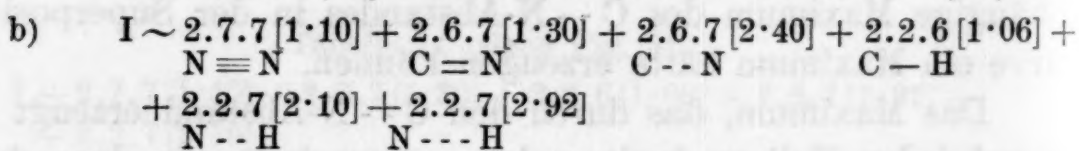
Systematischer Fehler = 2.2 %

Es wurden folgende Modelle mit Abständen gezeichnet, die den PAULINGSCHEM Radien für homöopolare Bindung entsprechen.

Tabelle 13 (siehe Fig. 9 u. 10).

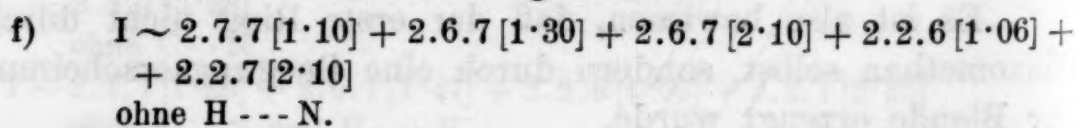


Die Ebene C, H, H steht senkrecht auf der Ebene C, N, N.



Durch Vergrößerung des Winkels H, C, H über 110° werden die Maxima nur wenig in ihrer Lage beeinflusst, lediglich die Maxima 2 und 3 werden schärfer und die Maxima 4 und 5 verschwommener.

d) u. e) Um den Einfluß der C - - N-, H - - N- und H - - - N-Abstände abzuschätzen, wurden die Verteilungsfunktionen für das Modell b) ohne Einwirkung der Abstände H - - - N, H - - N, C - - N und ohne H - - N und H - - - N gerechnet.



Aus dem Vergleich der berechneten und der gemessenen Werte erkennt man, daß die Verteilungskurve des ringförmigen Modells in keiner Weise den Aufnahmen entspricht. Bei einer Spreizung des

Winkels oder einer Dehnung der Abstände, die für das ringförmige Modell ja wahrscheinlich wäre, würde das 1. Maximum und das 2. Maximum zu noch kleineren Werten wandern. Man kann also das ringförmige Modell mit Sicherheit ausschließen.

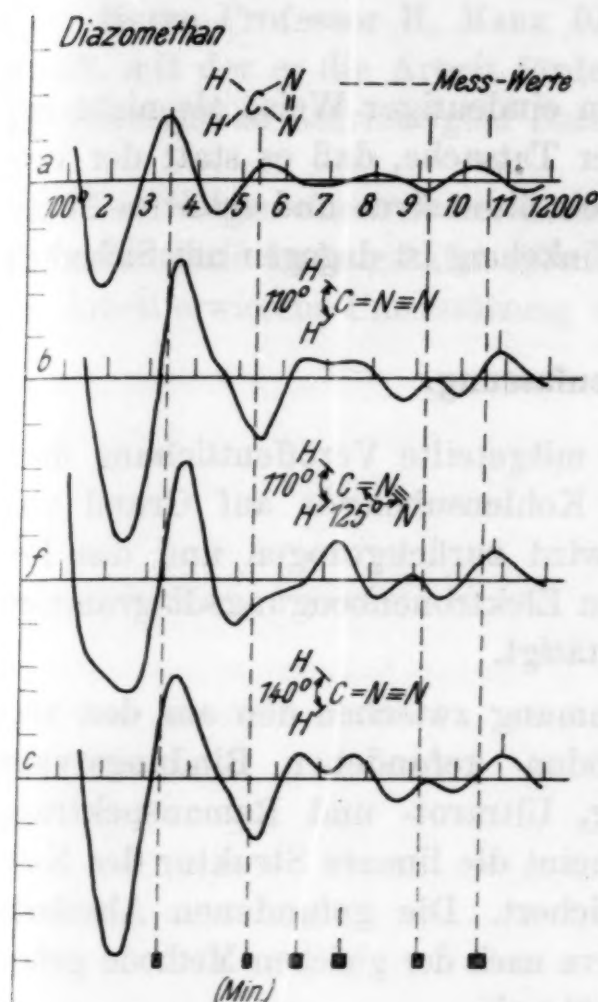


Fig. 9.

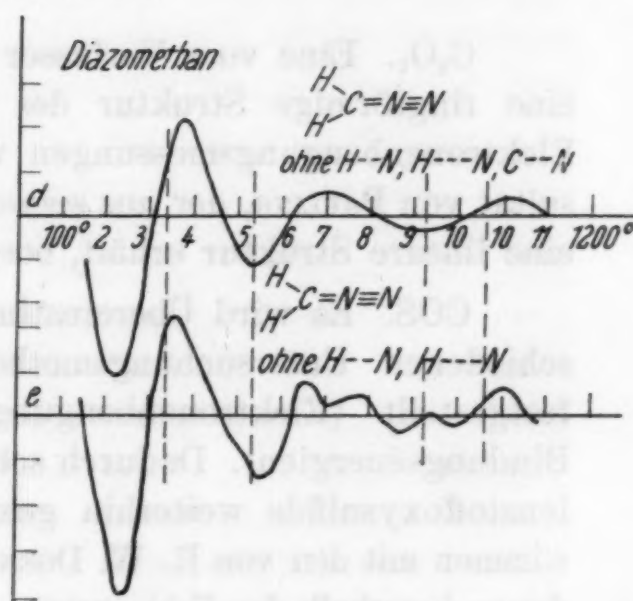
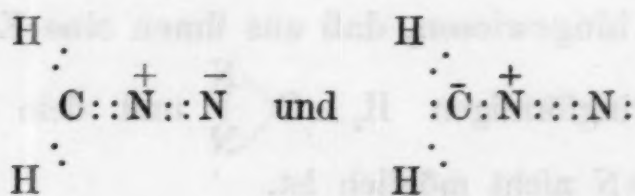


Fig. 10.

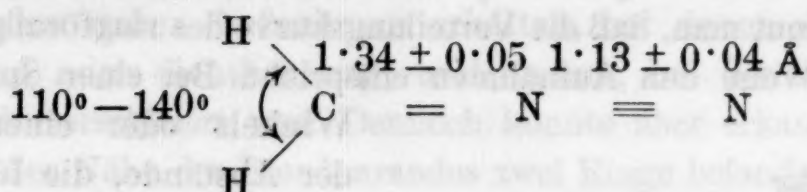
Die Kurve für das Modell b) steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Aufnahmen.

Durch Multiplikation mit dem Faktor 53/55 kann man die Werte der Maxima und Minima der theoretischen Kurve mit den Werten der Aufnahme zur Deckung bringen. Man erhält die Abstände $C=N = 1.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und $N \equiv N = 1.13 \pm 0.04 \text{ \AA}$.

Das Modell entspricht also einer PAULING-LEWISSCHEN Resonanzstruktur:



oder in anderer Schreibweise:



Das Modell c) kann man in eindeutiger Weise als nicht zutreffend bezeichnen allein aus der Tatsache, daß es statt der verschwommenen Maxima 2 und 3 ein intensives und scharfes Maximum gebildet hat. Eine geringe Winkelung ist dagegen mit Sicherheit nicht auszuschließen.

Zusammenfassung.

C_3O_2 . Eine vom Verfasser mitgeteilte Veröffentlichung über eine ringförmige Struktur des Kohlensuboxyds auf Grund von Elektronenbeugungsmessungen wird zurückgezogen und das Resultat von PAULING, der aus seinen Elektronenbeugungsdiagrammen eine lineare Struktur erhält, bestätigt.

COS . Es wird Übereinstimmung zwischen den aus den verschiedenen Untersuchungsmethoden gefundenen Bindungstypen festgestellt (Elektronenbeugung, Ultrarot- und Ramanspektrum, Bindungsenergien). Dadurch scheint die lineare Struktur des Kohlenstoffoxysulfids weiterhin gesichert. Die gefundenen Abstände stimmen mit den von R. W. DORNT nach der gleichen Methode gefundenen innerhalb der Fehlergrenze überein.

CF_4 und OF_2 . Beim CF_4 wird die tetraedrische Struktur bestätigt und ein CF-Abstand von $1.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und bei dem Fluor-suboxyd eine Winkelung von $\text{O}-\text{F}-\text{O} = 100^\circ \pm 3^\circ$ und ein OF-Abstand von $1.41 \pm 0.05 \text{ \AA}$ festgestellt.

Azomethan. Zur Diskussion der Struktur des Azomethans werden Dipolmessungen herangezogen. Daraus und aus den Ergebnissen der Elektronenbeugungsdiagramme wird auf eine Transkonfiguration mit einer Winkelung am $-\text{N}=\text{}$ geschlossen. Winkel $\text{C}-\text{N} = 110^\circ \pm 10^\circ$, Abstand $\text{C}-\text{N} = 1.47 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $\text{N}=\text{N} = 1.24 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

Diazomethan. Es wird in der Diskussion der bisherigen Angaben darauf hingewiesen, daß aus ihnen eine Entscheidung zwischen dem ringförmigen $\text{H}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ und dem linearen Modell $\text{H}_2 = \text{C} = \text{N} \equiv \text{N}$ nicht möglich ist.

Aus dem Ergebnis der Elektronenbeugungsmessung folgt das lineare Modell mit den Abständen $C=N=1.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und $N \equiv N=1.13 \pm 0.04 \text{ \AA}$.

Herrn Professor H. MARK fühle ich mich für die Hilfsbereitschaft, mit der er die Arbeit förderte, und für sein stetes Interesse an derselben zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sowie der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen spreche ich für die bei der Durchführung der Arbeit erwiesene Unterstützung meinen besten Dank aus.

Kondensationen von Chlorameisensäure-cholesterylester mit Alkoholen und Phenolen

Von

ERWIN SCHADENDORFF und AUGUST VERDINO

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Eingelangt am 16. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1935)

Chlorameisensäure-cholesterylester kondensiert ohne Schwierigkeiten mit Aminen verschiedener Körperklassen¹. Fast ebenso leicht gelingt die Kupplung des Esters mit Alkoholen und Phenolen zu gemischten Kohlensäureestern des Cholesterins.

Bereits im Jahre 1863 beschrieb BUTLEROW² die Kondensation von Chlorameisensäure-äthylester mit Äthylalkohol. SCHREINER³ kondensierte Chlorameisensäure-methyl- und -äthylester durch Behandeln mit Natriummethylat oder Natriumäthylat. Eine Reihe von anderen Autoren stellte noch eine ganze Anzahl von organischen einfachen und gemischten Kohlensäureestern aliphatischer und aromatischer Natur her. Die Umsetzung von chlorameisensauren Alkylen mit Cholesterin führte zuerst DÄUMER⁴ durch. Er bespricht in einer mineralogisch-chemischen Arbeit die Herstellung einer Reihe von Kohlensäureestern des Cholesterins. Außer einer großen Anzahl von Carbonaten des Cholesterins mit Alkoholen beschrieb er die Darstellung von Phenyl-kohlensäure-cholesterylester und von Kohlensäure-dicholesterylester. Seine Darstellung des Kohlensäure-dicholesterylesters und auch des Phenyl-kohlensäure-cholesterylesters weicht von unserer Darstellung ab, indem er den Chlorameisensäure-äthylester in Gegenwart von Pyridin mit Cholesterin kondensierte.

D. VORLÄNDER und M. E. HUTH⁵ prüften die pleochroitischen kristallinisch-flüssigen Körper, unter anderem den Äthyl-kohlensäure-cholesterylester. M. BORN⁶ untersuchte die flüssigen Kristalle des Kohlensäure-di-cholesterylesters.

Im Anschlusse an unsere Kondensationen des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit Aminen und mit Arsanilsäuren versuch-

¹ Monatsh. Chem. 65, 1934, S. 141, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 493.

² Chem. Centr. 1863, S. 489.

³ J. prakt. Chem. [2] 22, S. 353.

⁴ Dissertation, Halle a. d. Saale 1912. Die Dissertationsarbeit von DÄUMER wurde leider nicht veröffentlicht, und wir erlangten erst nach Beendigung dieser Arbeit Kenntnis von ihr.

⁵ Z. physikal. Chem. 83, 1913, S. 723.

⁶ Ann. Physik, 55, 1918, S. 177.

ten wir den Ester auch mit Alkoholen und Phenolen in Reaktion zu bringen. Hierbei kondensierten wir den Chlorameisensäure-cholesterylester mit Alkoholen und Phenolen, entweder in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium oder in benzolischer Lösung mit Pyridin. Beide Verfahren führten mit guten Ausbeuten zu den gesuchten Kohlensäureestern. Im Gegensatz zu den aliphatischen Aminen war die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes zwischen den Alkoholen und dem Ester sehr groß. *Äthylalkohol* kondensierte spontan mit dem Ester, so daß sich bei geringster Verunreinigung des Äthers mit Äthylalkohol oder Natriumäthylat neben dem eigentlichen Reaktionsprodukt immer Äthyl-kohlensäure-cholesterylester bildet.

Auch *Phenol*, *Brenzkatechin*, *Resorzin* und *Hydrochinon* kuppelten in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium als Kondensationsmittel rasch und in guter Ausbeute, während die Kondensationsprodukte mit *Pyrogallol* und *Phlorogluzin* zwar auch auf diesem Wege, aber nur in geringerer Ausbeute zu erhalten waren. Es entstanden hierbei Di- und Trikohlsäure-cholesterylester. Von den *Kresolen* war mit Natrium in ätherischer Lösung nur die *p*-Verbindung rein zu erhalten, während die *m*-Verbindung nur aus benzolischer Lösung mit Pyridin als Kondensationsmittel darzustellen war. Die *o*-Verbindung war weder mit Natrium noch mit Pyridin als Kondensationsmittel mit Chlorameisensäure-cholesterylester zu kuppeln.

Ferner kondensierten wir *Salizylsäure-methylester* und *Salizylsäure-phenylester* in ätherischer Lösung mit Natrium, die leicht in Reaktion traten. Die Kondensation der Oxy-benzoesäuren gelang weder in ätherischer Lösung mit Natrium noch in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Pyridin. Die freie Karboxylgruppe verhindert anscheinend die Reaktion, bei Anwesenheit von Natrium wohl infolge der Unlöslichkeit des entsprechenden Natriumsalzes.

Die Kupplung von *p*- und *m*-Nitrophenol vollzog sich nur bei Anwesenheit von Pyridin, während die *o*-Verbindung überhaupt nicht in Reaktion zu bringen war. Von halogenhaltigen Phenolen verwendeten wir *Tribromphenol* und von Aldehyden *p*-Oxy-benzaldehyd. Beide kuppelten leicht bei Gegenwart von Pyridin.

Mit α - und β -Naphthol war bei der Kondensation gute Ausbeute zu erzielen. Auch *p*-Oxy-azobenzol reagierte bei Anwesenheit von Natrium. Der Kohlensäureester des Cholesterins war

aus dem Chlorameisensäure-cholesterylester und *Cholesterin* in ätherischer Lösung mit Natrium leicht in 45%iger Ausbeute zu erhalten, in besserer Ausbeute aber mit Pyridin in benzolischer Lösung. Es empfiehlt sich die Anwendung von analysenreinen Präparaten, da sonst die Ausbeuten viel geringer sind. *p-Oxyphenyl-cholesteryl-karbaminsäure*, ein kürzlich beschriebenes Kondensationsprodukt des Chlorameisensäure-cholesterylesters mit *p*-Aminophenol⁷, reagierte unter Verwendung von Natrium leicht mit dem Ester.

Wie bei den Kupplungen des Chlorameisensäureesters mit Aminen machten wir auch bei den Phenolen die Beobachtung, daß stark saure Gruppen die Kondensation verlangsamen bzw. sogar verhindern. Eine Veresterung der sauren Gruppe hebt diese Eigenschaften vollkommen auf. Ähnlich den Aminen nimmt die Reaktionsfähigkeit von der *p*- über die *m*- zur *o*-Verbindung sehr stark ab, so daß die *o*-substituierten Produkte zum Teil gar nicht in Reaktion gebracht werden konnten. Pyridin ist überall dort anzuwenden, wo mit Natrium in ätherischer Lösung große Reaktionsträgheit zu beobachten ist.

Die Kohlensäure-cholesterylester sind in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser unlöslich und leicht zur Kristallisation zu bringen. Sie sind ziemlich beständig; durch Kochen mit starker alkoholischer Lauge werden sie zerlegt, und es kann in allen Fällen Cholesterin erhalten werden; Eisessig wirkt hingegen nicht spaltend.

Einige Kohlensäure-cholesterylester bilden beim Schmelzen flüssige Kristalle, so Äthyl-kohlensäure-cholesterylester, Phenyl-1, 2, 3-tri-[kohlensäure-cholesterylester], Phenyl-1, 3, 5-tri-[kohlensäure-cholesterylester], *p*-Benzaldehyd-kohlensäure-cholesterylester, 1-Nitro-phenyl-4-[kohlensäure-cholesterylester], α - und β -Naphthyl-kohlensäure-cholesterylester, Azobenzol-*p*-kohlensäure-cholesterylester und Kohlensäure-di-cholesterylester.

Experimenteller Teil.

Äthyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.5 cm³ Alkohol, einer Messerspitze Diphenylamin und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt eine sehr starke Re-

⁷ Monatsh. Chem, 65, 1934, S. 141, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 493.

aktion mit Wärmetönung ein. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert aus Alkohol bzw. Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 83° . Die flüssigen Kristalle werden bei 104° klar. Er ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Äther.

3·410 mg Substanz gaben 9·79 mg CO_2 und 3·31 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$: C 78·53, H 10·99%.

Gef.: C 78·30, H 10·84%.

Phenyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm^3 Äther gelöst, mit 0·5 g Phenol und einem kleinen Stück Natrium versetzt. Die Reaktion tritt sofort ein. Nach Zugabe eines Überschusses von Äther wird filtriert und der Äther abdestilliert. Aus Azeton umkristallisiert, Nadeln vom Schmelzpunkt 123° . Der Körper läßt sich ebenfalls aus Chloroform-Alkohol umkristallisieren. Der Ester ist wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Azeton, Benzol und Chloroform.

5·324 mg Substanz gaben 15·70 mg CO_2 und 4·63 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_3$: C 80·57, H 9·95%.

Gef.: C 80·43, H 9·73%.

Phenyl-1,2-di-[kohlensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 10 cm^3 Äther gelöst und mit 0·22 g Brenzkatechin und einem kleinen Stück Natrium versetzt. Man läßt über Nacht stehen, filtriert unter Zugabe eines Überschusses von Äther und destilliert den Äther ab. Aus Benzol-Alkohol kristallisieren Blättchen vom Schmelzpunkt 160 — 161° . Der Ester läßt sich ebenfalls aus Azeton umkristallisieren. Er ist schwer löslich in Alkohol, Azeton (in der Kälte), löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3·223 mg Substanz gaben 9·41 mg CO_2 und 2·90 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{94}\text{O}_6$: C 79·59, H 10·14%.

Gef.: C 79·63, H 10·07%.

Phenyl-1,3-di-[kohlensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird, wie oben, mit 0·22 g Resorzin zur Reaktion gebracht, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 216° , ab 213° Sintern. Er ist schwer löslich in Alkohol und Azeton, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3·277 mg Substanz gaben 9·59 mg CO₂ und 2·94 mg H₂O.

Ber. für C₈₂H₉₄O₆: C 79·59, H 10·14%.

Gef.: C 79·81, H 10·04%.

Phenyl-1,4-di-[kohlenensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird, wie oben, mit 0·22 g Hydrochinon in Reaktion gebracht, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 234°, ab 215° Sintern. Er ist schwer löslich in Alkohol und Azeton, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

4·592 mg Substanz gaben 13·41 mg CO₂ und 4·22 mg H₂O.

Ber. für C₈₂H₉₄O₆: C 79·59, H 10·14%.

Gef.: C 79·64, H 10·28%.

Phenyl-1,2,3-tri-[kohlenensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·2 g Pyrogallol, einer kleinen Messerspitze Diphenylamin und einem kleinen Stück Natrium versetzt. Nach 16 Stunden wird das Natrium herausgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Der getrocknete Rückstand kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 213°, ab 180° Sintern und flüssige Kristalle. Der Ester ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Azeton, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

5·574 mg Substanz gaben 16·22 mg CO₂ und 5·12 mg H₂O.

Ber. für C₉₀H₁₃₈O₉: C 79·24, H 10·20%.

Gef.: C 79·36, H 10·28%.

Phenyl-1,3,5-tri-[kohlenensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·2 g Phlorogluzin und einem Stück Natrium versetzt. Nach einigen Stunden wird unter Zugabe eines Überschusses von Äther filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, klar bei 161°. Er ist unlöslich in Alkohol, Eisessig und Azeton, leicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther, Chloroform und Essigester.

4·901 mg Substanz gaben 14·25 mg CO₂ und 4·44 mg H₂O.

Ber. für C₉₀H₁₃₈O₉: C 79·24, H 10·20%.

Gef.: C 79·30, H 10·14%.

1-Methyl-phenyl-3-[kohlenensäure-cholesteryl-ester].

0.2 g *m*-Kresol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung tropfenweise mit 0.5 g Pyridin versetzt. Nach einigen Stunden wird abfiltriert, das Benzol abdestilliert und nach Aufnahme des Rückstandes mit Äther die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Das Karbonat kristallisiert in Nadeln, die in Rosetten angeordnet sind, vom Schmelzpunkt 116°. Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

3.354 mg Substanz gaben 9.93 mg CO₂ und 3.10 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₂O₃: C 80.71, H 10.07%.

Gef.: C 80.75, H 10.34%.

1-Methyl-phenyl-4-[kohlenensäure-cholesteryl-ester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.2 g *p*-Kresol und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt sofort sehr starke Reaktion unter großer Wärmetönung ein. Der Äther des Filtrates wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und getrocknet. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 122°, ab 115° Sintern. Er ist wenig löslich in Alkohol und Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4.068 mg Substanz gaben 12.03 mg CO₂ und 3.68 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₂O₃: C 80.71, H 10.07%.

Gef.: C 80.65, H 10.12%.

1-Nitro-phenyl-3-[kohlenensäure-cholesteryl-ester].

0.3 g *m*-Nitrophenol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung mit 0.5 g Pyridin versetzt. Nach einigen Stunden wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Es kristallisieren Blättchen vom Schmelzpunkt 134°. Diese sind leicht löslich

in Benzol, Äther, Azeton und Chloroform, löslich in Eisessig und schwer löslich in Alkohol.

3·382 mg Substanz gaben 9·15 mg CO₂ und 2·74 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₄₉O₅N: C 73·99, H 8·96 %.

Gef.: C 73·79, H 9·07 %.

1-Nitro-phenyl-4-[kohlensäure-cholesteryl-ester].

0·3 g *p*-Nitrophenol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung tropfenweise mit 0·5 g Pyridin versetzt. Nach einiger Zeit wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert, das Benzol abdestilliert und der Rückstand in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat abdestilliert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig werden Blättchen vom Schmelzpunkt 162° erhalten. Die trübe Lösung wird aber erst bei 177° klar. Das Karbonat ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

5·510 mg Substanz gaben 14·96 mg CO₂ und 4·36 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₄₉O₅N: C 73·99, H 8·96 %.

Gef.: C 74·05, H 8·86 %.

Cholesteryl-kohlensäure-*o*-benzoesäure-methylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·5 cm³ salizylsaurem Methyl und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt sofort starke Reaktion ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Azeton in Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131°. Er ist löslich in Alkohol und Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

3·045 mg Substanz gaben 8·53 mg CO₂ und 2·54 mg H₂O.

Ber. für C₃₆H₅₂O₆: C 76·54, H 9·28 %.

Gef.: C 76·40, H 9·33 %.

Cholesteryl-kohlensäure-*o*-benzoesäure-phenylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0·4 g Salizylsäure-phenylester und einem Stück Natrium versetzt. Es tritt sofort starke Reaktion ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rück-

stand mit Wasser ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in Nadeln bzw. Rosetten vom Schmelzpunkt 150 bis 151°. Er ist ebenfalls aus Eisessig umzukristallisieren. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther, Azeton und Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

4·856 mg Substanz gaben 13·98 mg CO₂ und 3·79 mg H₂O.

Ber. für C₄₁H₅₄O₅: C 78·55, H 8·68%.

Gef.: C 78·52, H 8·73%.

2, 4, 6 - Tri - brom - phenyl - 1 - [kohlen - säure - cholesterylester].

0·75 g Tribromphenol und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in 20 cm³ Benzol tropfenweise mit 0·5 cm³ Pyridin versetzt. Nach einiger Zeit wird vom entstandenen weißen Niederschlag abfiltriert, das Benzol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers wird das Kondensationsprodukt mehrmals aus Azeton umkristallisiert; man erhält Blättchen vom Schmelzpunkt 111°. Das Karbonat ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig und schwer löslich in Alkohol.

3·220 mg Substanz gaben 6·49 mg CO₂ und 1·88 mg H₂O.

Ber. für C₃₄H₄₇O₅Br₃: C 54·90, H 6·38%.

Gef.: C 54·97, H 6·52%.

p - Benzaldehyd - kohlen - säure - cholesterylester.

0·3 g p-Oxybenzaldehyd und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in 40 cm³ Benzol tropfenweise mit 0·5 cm³ Pyridin versetzt. Nach einigem Stehen wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird in Äther gelöst und mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Äthers mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert, der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Das Karbonat kristallisiert in Blättchen, die bei 129° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die bei 170° klar wird. Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, löslich in Azeton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

4·522 mg Substanz gaben 13·02 mg CO₂ und 3·73 mg H₂O.

Ber. für C₃₅H₅₀O₄: C 78·59, H 9·43%.

Gef.: C 78·53, H 9·23%.

α -Naphthyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.3 g α -Naphthol und einem Stück Natrium versetzt. Nach einigen Stunden wird das Natrium herausgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit heißem Äthylalkohol ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Eisessig in Blättchen vom Schmelzpunkt 166°, bei 171° klar. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

3.849 mg Substanz gaben 11.57 mg CO₂ und 3.27 mg H₂O.

Ber. für C₃₈H₅₂O₃: C 81.95, H 9.42%.

Gef.: C 81.98, H 9.51%.

 β -Naphthyl-kohlensäure-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird, wie oben, mit 0.3 g β -Naphthol in Reaktion gebracht, der Niederschlag filtriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Eisessig in Rosetten vom Schmelzpunkt 173°, ab 164° Sintern und Übergang in flüssige Kristalle. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Azeton und leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4.287 mg Substanz gaben 12.87 mg CO₂ und 3.64 mg H₂O.

Ber. für C₃₈H₅₂O₃: C 81.95, H 9.42%.

Gef.: C 81.88, H 9.50%.

Azobenzol-*p*-[kohlensäure-cholesterylester].

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 0.4 g *p*-Oxy-azobenzol und einem Stück Natrium versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehen gelassen, das Natrium entfernt und der Niederschlag abfiltriert. Der getrocknete Niederschlag wird aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Der Ester bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 166°, bei 208° klar. Er ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Azeton, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

3.813 mg Substanz gaben 10.98 mg CO₂ und 3.10 mg H₂O.

Ber. für C₄₀H₅₄O₃N₂: C 78.64, H 8.91%.

Gef.: C 78.53, H 9.10%.

Kohlensäure-di-cholesterylester.

1 g Chlorameisensäure-cholesterylester wird in 20 cm³ Äther gelöst und mit 1 g Cholesterin und einem Stück Natrium über Nacht stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wird der Äther ab-

destilliert und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Der Ester kristallisiert aus Benzol-Alkohol in Blättchen. Die Kristalle werden bei 176° flüssig und bei 248° klar. Der Ester ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Azeton, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

3·655 mg Substanz gaben 11·09 mg CO₂ und 3·71 mg H₂O.

Ber. für C₅₅H₉₀O₃: C 82·63, H 11·36%.

Gef.: C 82·75, H 11·36%.

1-[Cholesteryl-karbaminsäure]-phenyl-
4-[kohlen säure-cholesterylester].

1·2 g *p*-Oxyphenyl-karbaminsäure-cholesterylester und 1 g Chlorameisensäure-cholesterylester werden in benzolischer Lösung tropfenweise mit 0·5 g Pyridin versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird vom entstandenen Niederschlag abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Nach Lösen des Rückstandes in Äther wird die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt und schließlich der Äther nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat abdestilliert. Der Rückstand wird mehrmals aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert; es werden Nadeln, die in Rosetten angeordnet sind, vom Schmelzpunkt 215° erhalten. Das Karbonat ist leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Azeton und Eisessig.

3·662 mg Substanz gaben 10·71 mg CO₂ und 3·43 mg H₂O.

Ber. für C₆₂H₉₅O₅N: C 79·68, H 10·26%.

Gef.: C 79·76, H 10·48%.

Über Bernstein

(III. Mitteilung)

Von

LEOPOLD SCHMID und HUGO KÖRPERTH

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingelangt am 17. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1935)

Etwa 65% des Bernsteins bleiben nach langandauernder Behandlung mit heißem Alkohol ungelöst zurück. Dieser Sukzinin genannte Anteil bedingt hauptsächlich die Widerstandsfähigkeit des Harzes gegen Lösungsmittel und chemische Einwirkungen. Bei unseren bisherigen Arbeiten über Bernstein wurden nun zuerst am Sukzinin Versuche zwecks Konstitutionsermittlung vorgenommen und dieses einem dehydrierenden Abbau unterzogen^{1, 2}. An Dehydrierungsprodukten ließen sich in der Hauptsache zwei Kohlenwasserstoffe fassen. Einer ist identisch mit Pimanthren, während der zweite seiner Bruttoformel, ferner seinen Pikrat- und Styphnat-Schmelz- und -Mischschmelzpunkten zufolge auf das 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin schließen ließ. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes selbst lag aber um 4° tiefer, als von L. RUZICKA³ für das Agathalin angegeben ist. Zwecks Sicherstellung der Struktur unseres Kohlenwasserstoffes wurde nun ein Oxydationsversuch² unternommen, ohne daß dadurch eine Klärung hätte herbeigeführt werden können.

Nach neuerlicher Beschaffung von Ausgangsmaterial konnte nun die Oxydation mit Erfolg durchgeführt werden. Als Oxydationsprodukte ließen sich die bereits früher² beobachtete Hemimellithsäure in Form ihres Trimethylesters und nunmehr auch die Benzol-1, 2, 3, 4-Tetrakarbonsäure in Gestalt ihres Tetramethylesters kristallisiert fassen. Der Vergleich erfolgte durch Mischprobe.

¹ Liebigs Ann. 503, S. 269.

² Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 420, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 630.

³ Helv. chim. Acta XIII, S. 1411.

Gewiß würden diese zwei Säuren auch aus dem 1, 2, 8-Trimethylnaphthalin entstehen können, doch scheidet diese Möglichkeit aus, da dieses ein Pikrat vom Schmelzpunkt 133° und ein Styphenat vom Schmelzpunkt 144.5° geben müßte, während unsere entsprechenden Verbindungen die Schmelzpunkte der 1, 2, 5-Derivate zeigen. Der bei der Dehydrierung des Sukzinins neben dem Pimanthren auftretende Kohlenwasserstoff ist also Agathalin, das ist 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin.

Beschreibung der Versuche.

Der verwendete Bernstein war als Succinum gruss. von der Fa. Merck bezogen. Die Abtrennung des Sukzinins erfolgte nach ¹. Dehydriert wurden 100 g Harz mit 150 g Selen; die ersten sechs Stunden zwischen 260 und 280° , dann 24 Stunden bei 350° . Die Dehydrierungsprodukte wurden nach ¹ aufgearbeitet. Reinausbeute der Fraktion B 1.22 g.

Oxydation.

1.10 g Kohlenwasserstoff wurden in einem 3-l-Kolben mit 80 cm^3 Wasser emulgiert und innerhalb 300 Stunden am siedenden Wasserbad mit einer wässrigen Lösung von 10.92 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach Lösen des Braunsteins durch schwefelige Säure wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen; die sauren Anteile wurden dem Äther durch 2 norm. Natronlauge entzogen und nach Ansäuern wieder in Äther aufgenommen. Rohausbeute an saurem Oxydationsprodukt 0.48 g. Zur weiteren Reinigung und Trennung der Säuren wurde dreimal mit Diazomethan — aus je 5 cm^3 Nitrosomethylurethan bereitet — behandelt. Das Estergemisch destillierte in einer Fraktion I zwischen 110 und $140^{\circ}/0.4\text{ mm}$ und in einer zweiten, II, zwischen 140 und $180^{\circ}/0.4\text{ mm}$. Aus dem farblosen Öl I schieden sich beim Abkühlen reichlich Kristalle ab. Diese wurden mit eisgekühltem Äther gewaschen und dann aus absolutem Äther umkristallisiert. Schmelzpunkt 101° .

1.700 mg Substanz gaben nach PREGL-ZEISEL 4.562 mg AgJ.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$: 36.90% OCH_3 .

Gef.: 35.45%.

Fraktion II kristallisierte zunächst nicht; das Öl erstarrte wohl im Kohlensäureschnee, schmolz jedoch bei Raumtemperatur wieder. Es mußte noch zweimal bei 0.2 mm destilliert werden, bis

sich eine geringe Kristallmenge aus dem Destillat ausschied. Anhaftendes Öl wurde durch eisgekühlten absoluten Äther gewaschen. Umkristallisieren aus Methanol führte zu Nadeln, die in eine Kapillare sublimiert wurden.

Schmelzpunkt 129°. Mischprobe mit 1, 2, 3, 4-Benzoltetrakarbonsäure 129.5—130.5°.

1.810 mg Substanz gaben nach PREGL-ZEISEL 5.310 mg AgJ.

Ber. für $C_{10}H_2O_4(OCH_3)_4$: 40.02% OCH_3 .

Gef.: 38.76%.

sein
gen
lins
Weg
nap
war
geft
Bed

Ch.

Sit
Mo
193

Sit

Derivate des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalins

Von

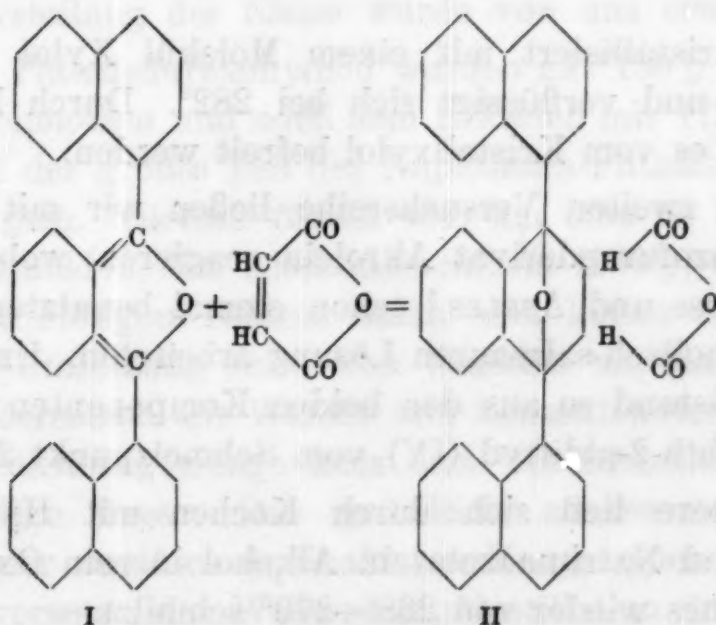
RICHARD WEISS und JAKOB KOLTES

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 23. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1935)

Dem einen von uns beiden gelang es vor kurzer Zeit mit seinen Mitarbeitern¹, durch Anlagerung ungesättigter Verbindungen an Diphenylbenzofuran Derivate des 1,4-Diphenylnaphthalins zu gewinnen. Es schien uns der Mühe wert, auf analogem Wege die Darstellung von Abkömmlingen des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalins zu versuchen; diese könnten ja durch weitere Umwandlungen in interessante hochkondensierte Ringsysteme übergeführt werden und auch für die Synthese neuer Perylenderivate Bedeutung erlangen.

Durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf das von CH. SEER und O. DISCHENDORFER² beschriebene Di- α -naphthyl-

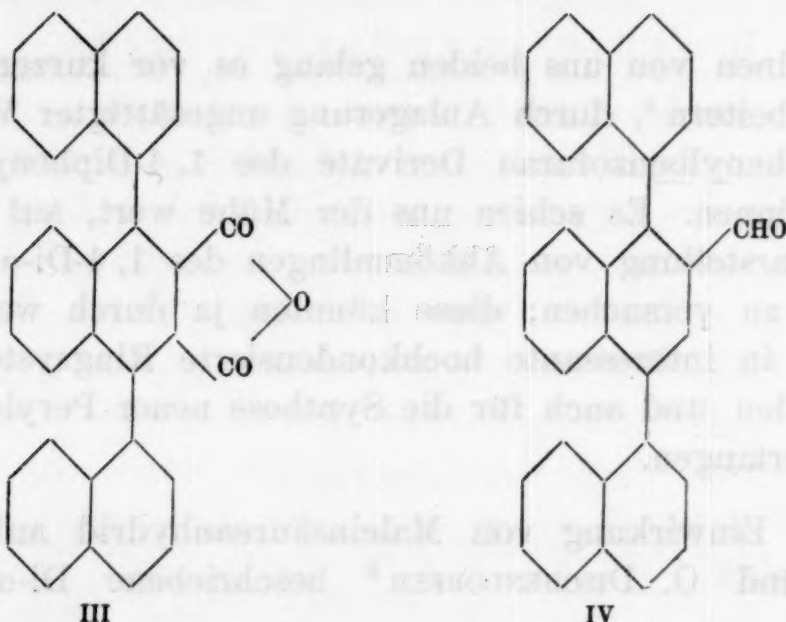


¹ R. WEISS und A. ABELES, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 162—168, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 530—546. R. WEISS und A. BELLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 143—146, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 511—514.

² CH. SEER und O. DISCHENDORFER, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 1500, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 122, 1913, S. 1500.

benzofuran (I) erhielten wir das 1,4-Di- α -naphthyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dikarbonsäureanhydrid (II), das bei 243° schmilzt.

Mit alkoholischer Salzsäure behandelt, ging es unter Wasserabspaltung in die teilweise veresterte 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalin-2,3-dikarbonsäure über, die nach der Verseifung mit alkoholischem Alkali in das entsprechende Anhydrid (III) übergeführt wurde.



Dieses kristallisiert mit einem Molekül Xylol aus diesem Lösungsmittel und verflüssigt sich bei 282°. Durch Erhitzen im Vakuum kann es vom Kristallxylol befreit werden.

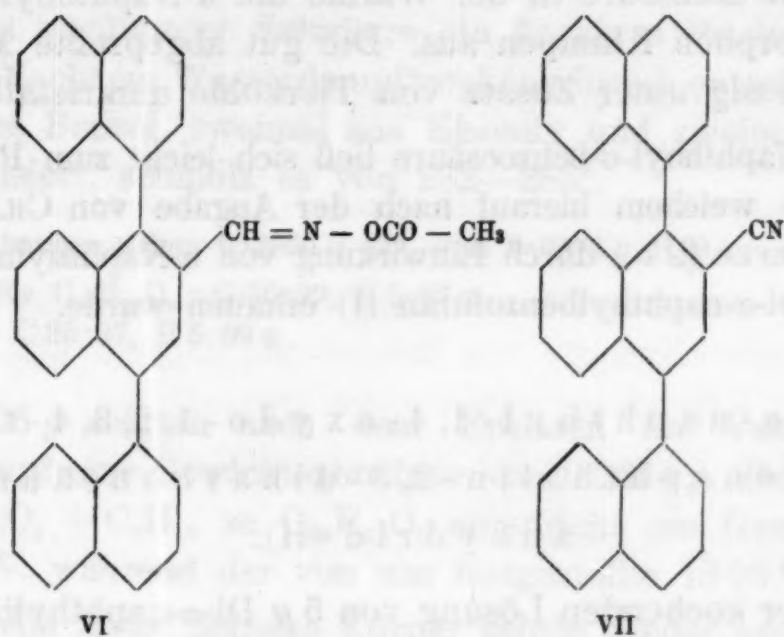
In einer zweiten Versuchsreihe ließen wir mit dem oben genannten Benzofuranderivat Akrolein reagieren, wobei wir nach einem von WEISS und ABELES³ schon einmal benutzten Verfahren mit einer alkoholisch-salzsäuren Lösung arbeiteten. Unter Wasserabspaltung entstand so aus den beiden Komponenten der 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalen-2-aldehyd (IV) vom Schmelzpunkt 268—270°.

Der letztere ließ sich durch Kochen mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumazetat in Alkohol in sein Oxim (V) umwandeln, welches wieder von 268—270° schmilzt.

Bei einem Versuch, aus diesem durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasser abzuspalten, resultierte das Azetyloxim (VI), das einen Schmelzpunkt von 185° aufweist. Diese Verbindung spaltet beim Erhitzen im Vakuum durch siedendes Anilin

³ R. WEISS und A. ABELES, l. c.

Essigsäure ab und geht dabei in das bei 225° schmelzende 1,4-Di- α -naphthyl-2-naphthonitril (VII) über.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

Darstellung der α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure.

Die von G. HELLER und K. SCHÜLKE⁴ angegebene Vorschrift für die Darstellung der Säure wurde von uns etwas abgeändert.

100 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 130 g Naphthalin zusammenschmolzen und nach dem Erkalten mit 115 g Benzol versetzt, wobei der größte Teil des Naphthalin-Phthalsäure-Gemenges in Lösung ging. Hierauf fügten wir, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, das Aluminiumchlorid (200 g) in kleinen Portionen unter stetigem Rühren hinzu und ließen zur Vervollständigung die Umsetzung noch vier Stunden am Rührwerk laufen. Nach dem Zersetzen mit Wasser und konzentrierter Salzsäure bildete das Reaktionsgemenge trotz dem Vorhandensein des Benzols eine bröcklige Masse. Das gründlich ausgewaschene Produkt wurde mit der zweifach äquivalenten Menge einer Natriumhydroxydlösung versetzt, der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Benzol und nicht in Reaktion getretenes Naphthalin übergingen und im Kolben die dunkle Lösung des α -naphthoyl-*o*-benzoesauren Natriums zurückblieb. Nachdem das ganze Naphthalin abgeblasen war, fügten wir zum Kolbeninhalt Tierkohle hinzu und

⁴ Ber. D. ch. G. 41, S. 3632.

setzten die Wasserdampfdestillation noch eine halbe Stunde fort. Die schließlich vom Ungelösten abfiltrierte Lösung schied beim Versetzen mit Salzsäure in der Wärme die α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure in amorphen Klumpen aus. Die gut abgepreßte Masse ließ sich aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisieren.

Die α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure ließ sich leicht zum Phthalid reduzieren, aus welchem hierauf nach der Angabe von CH. SEER und O. DISCHENDORFER (l. c.) durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid das Di- α -naphthylbenzofuran (I) erhalten wurde.

1,4-Di- α -naphthyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dikarbonsäureanhydrid (II).

Zu einer kochenden Lösung von 5 g Di- α -naphthylbenzofuran in Xylol fügten wir 1.4 g ebenfalls in Xylol gelöstes Maleinsäureanhydrid hinzu. Nach kurzer Zeit schied sich das Reaktionsprodukt aus, das abgesaugt und aus Essigsäureanhydrid umgelöst, gelbe Kristalle ergab, die nach dem Trocknen im Vakuum von 243—245° schmolzen.

0.1257 g Substanz gaben 0.3745 g CO₂ und 0.0509 g H₂O.

Ber. für C₃₂H₂₀O₄: C 82.02, H 4.31 %.

Gef.: C 81.25, H 4.53 %.

1,4-Di- α -naphthyl-naphthalin-2,3-dikarbonsäureanhydrid (III).

In eine absolut-alkoholische Lösung von 2 g des Additionsproduktes II wurde zuerst in der Kälte trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und hierauf das Einleiten unter Erhitzung einige Stunden fortgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum kristallisierten wir den verbleibenden Rückstand aus absolutem Alkohol um. Schmelzpunkt 218—220°.

0.1052 g Substanz gaben 0.3136 g CO₂ und 0.0494 g H₂O.

Ber. für C₃₆H₂₈O₄: C 82.41, H 5.38 %.

Gef.: C 81.30, H 5.25 %.

Da wir auf die Reindarstellung des Esters keinen besonderen Wert legten, verarbeiteten wir das Produkt, das die obigen Analysenwerte ergeben hatte. Die Verbindung wurde mit alkoholischem Kaliumhydroxyd fünf Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich

die Farbe allmählich aufhellte, jedoch nicht alles in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ging beim Versetzen mit Wasser alles in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit schied auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein flockiges Produkt aus, welches über Nacht im Wasserdampftrockenschrank entwässert wurde. Einmal aus Benzol, zweimal aus Eisessig und zweimal aus Xylol umkristallisiert, schmolz es von 282—285°.

0.1255 g Substanz gaben 0.3956 g CO₂ und 0.0571 g H₂O.

Ber. für C₄₀H₂₈O₃: C 86.29, H 5.07%.

Gef.: C 85.97, H 5.09%.

0.1395 g zeigten nach dem Erhitzen im Vakuum durch Wasserdampf eine Gewichtsabnahme von 0.0264 g. Dem Übergang von C₃₂H₁₈O₃ + C₈H₁₀ zu C₃₂H₁₈O₃ entspricht ein Gewichtsverlust von 19.07%, während der von uns festgestellte 18.93% beträgt.

Der von Xylol befreite Körper wurde wieder analysiert.

0.1131 g Substanz gaben 0.3521 g CO₂ und 0.0420 g H₂O.

Ber. für C₃₂H₁₈O₃: C 85.31, H 4.03%.

Gef.: C 84.91, H 4.16%.

1,4-Di- α -naphthyl-naphth-2-aldehyd (IV).

Zu einer kochenden Aufschlammung von 2 g Di- α -naphthylbenzofuran in 100 cm³ absolutem Alkohol fügten wir die äquivalente Menge in 10 cm³ absolutem Alkohol gelösten Akroleins hinzu und setzten das Erhitzen unter Rückfluß fort, wobei ein beträchtlicher Teil des Bodenkörpers in Lösung ging. Durch weiteres Hinzufügen kleiner Mengen Akrolein wurden die letzten Reste des Bodenkörpers zur Reaktion gebracht, wobei die Lösung unter Aufhellung gelbe Farbe annahm. Hierauf leiteten wir unter Kühlung mit einer Kältemischung trockenes Chlorwasserstoffgas ein, bis Rotfärbung eintrat, und dampften die Lösung im Vakuum zur Trockene ein. Bei manchen Versuchen schied sich hierbei das Reaktionsprodukt kristallinisch ab, in anderen Fällen blieb eine amorphe Masse zurück. Durch Umlösen aus Essigester erhielten wir gelbliche Kristalle, die sich am besten durch ein Gemenge von Eisessig und Toluol weiter reinigen ließen. Schmelzpunkt 268 bis 270°.

0.1233 g Substanz gaben 0.4120 g CO₂ und 0.0571 g H₂O.

Ber. für C₃₁H₂₀O: C 91.18, H 4.90%.

Gef.: C 91.13, H 5.18%.

1,4-Di- α -naphthyl-naphth-2-aldoxim (V).

0.5 g Aldehyd erhitzen wir mit äquivalenten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und entwässertem Natriumazetat in Alkohol, bis alles in Lösung ging, und setzten sodann das Kochen zur Vervollständigung der Reaktion noch fünf Stunden fort. Nach dem Vertreiben des größten Teiles des Lösungsmittels im Vakuum schied sich beim Versetzen mit Wasser das Oxim in Flocken ab. Die abgesaugte und einige Stunden bei 130° getrocknete Verbindung wurde zuerst aus Eisessig und hierauf zur weiteren Reinigung aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin umgelöst. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen von 268—270°.

0.1237 g Substanz gaben 0.3971 g CO₂ und 0.0531 g H₂O.

Ber. für C₂₁H₂₁ON: C 87.90, H 5.00 %.

Gef.: C 87.55, H 4.80 %.

1,4-Di- α -naphthyl-naphth-2-azetylaldoxim (VI).

Das oben beschriebene Oxim wurde mit einer zu seiner Lösung genügenden Menge Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich farblose Kristalle ab, die durch weiteres Umlösen aus Essigsäureanhydrid sich analysenrein erhalten ließen und von 185—187° schmolzen.

0.1304 g Substanz gaben 0.4056 g CO₂ und 0.0646 g H₂O.

Ber. für C₂₃H₂₂O₂N: C 85.13, H 4.98 %.

Gef.: C 84.83, H 5.54 %.

1,4-Di- α -naphthyl-2-naphthonitril (VII).

0.25 g Azetylaldoxim VI wurden in einem Verbrennungsschiffchen im Vakuum durch kochendes Anilin erhitzt, wobei die Verbindung zuerst schmolz und hierauf unter Aufschäumen Essigsäure abspaltete. Nach erfolgter Zersetzung erstarrte die Substanz wieder zu kugeligen Kristallaggregaten. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine weitere Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte. Schmelzpunkt 225—227°.

0.1169 g Substanz gaben 0.3903 g CO₂ und 0.0523 g H₂O.

Ber. für C₂₁H₁₉N: C 91.81, H 4.72 %.

Gef.: C 91.06, H 5.01 %.

Bildung zyklischer Verbindungen aus aromatischen Diaminen mittels Chloral

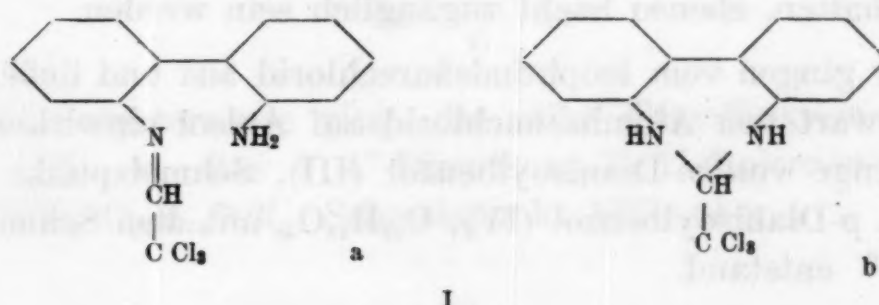
Von

RICHARD WEISS und LUDWIG CHLEDOWSKI

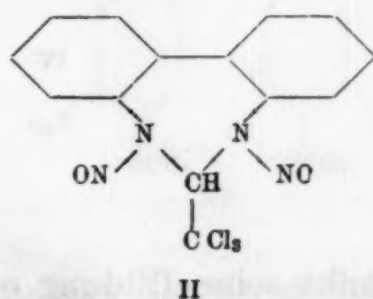
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Chloral auf *o,o'*-Diaminobiphenyl erhielten wir eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_2Cl_3$ (I) vom Schmelzpunkt 111° , für welche nur die beiden folgenden Strukturformeln (a) oder (b)



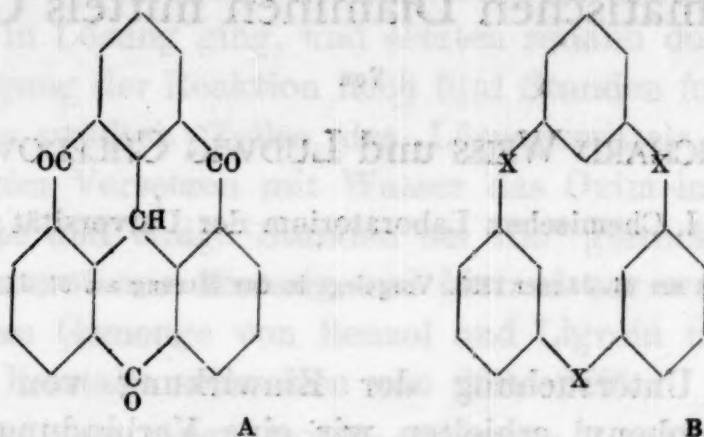
in Betracht kommen konnten. Um zu entscheiden, welche der beiden Konstitutionen dem Körper zukommt, ließen wir auf ihn salpetrige Säure einwirken, wodurch die Dinitrosoverbindung $C_{14}H_9O_2N_4Cl_3$ (II), Schmelzpunkt 133° unter Zersetzung, entstand.



Somit waren zwei sekundäre Aminogruppen im Molekül nachgewiesen und der Beweis für das Vorhandensein eines zyklischen Systems erbracht.

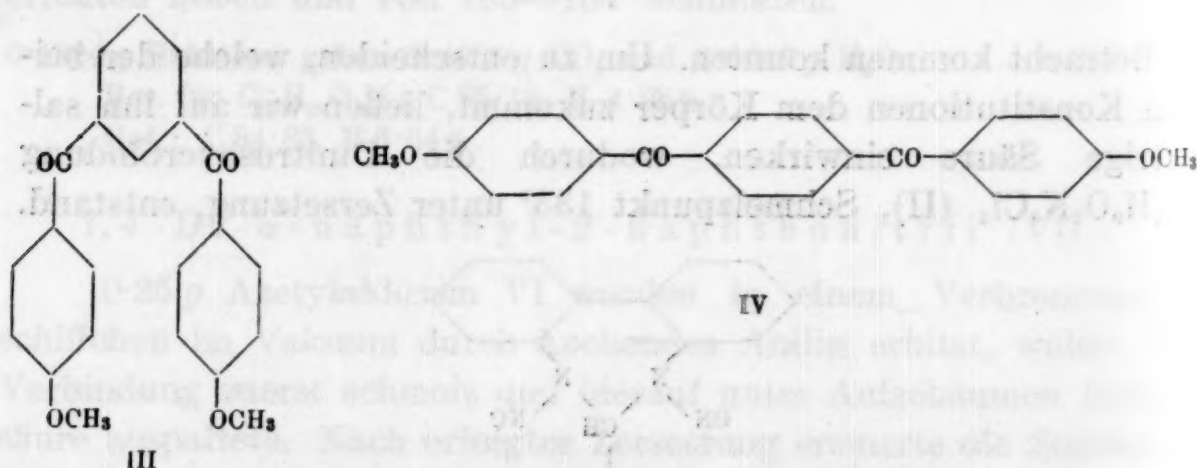
Die überraschend glatte Bindung des siebengliedrigen Ringes ermutigte uns, das Chloral auf seine Fähigkeit zum Ringschluß mit Diaminen zu erproben, in denen die beiden Aminogruppen durch mehr als zwei Benzolkerne voneinander getrennt sind. Ein für diesen Zweck geeignetes System schien uns ein Derivat des

m-Dibenzoylbenzols zu sein, denn der eine von uns hatte oft feststellen können, mit welcher Leichtigkeit sich das Trimethylen-triphenylmethantriketon (A)



und seine Derivate bilden¹. Es war daher zu erwarten, daß auch ähnliche Systeme (B)², welche das zentrale Methankohlenstoffatom nicht enthalten, ebenso leicht zugänglich sein werden.

Wir gingen vom Isophthalsäurechlorid aus und ließen dieses in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Anisol einwirken, wobei ein Gemenge von *m*-Dianisoylbenzol (III), Schmelzpunkt 146 bis 149°, und *p*-Dianisoylbenzol (IV), C₂₂H₁₈O₄, mit dem Schmelzpunkt 236—239° entstand.



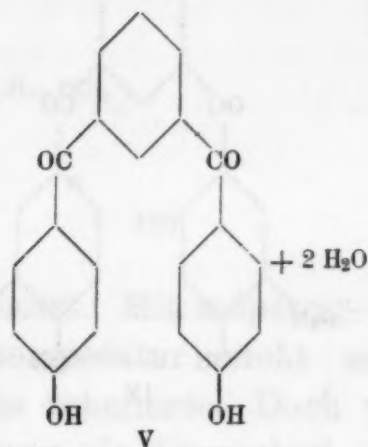
Das letztere verdankt seine Bildung offenbar der umlagern- den Wirkung des Aluminiumchlorids, da wir von reinstem *m*-Xylol

¹ R. WEISS und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 207—214; 47, 1926, S. 281—286 und S. 459—465; 59, 1932, S. 128—135, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 207—214; 135, 1926, S. 281—286 und S. 459—465; 140, 1931, S. 556—563.

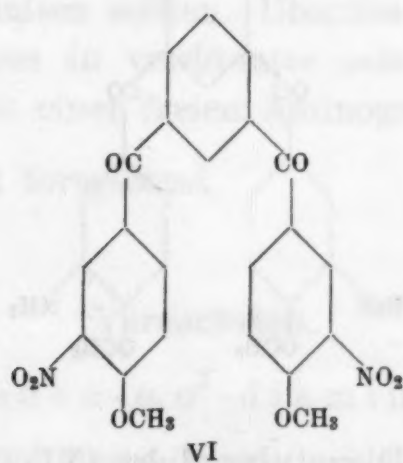
² Versuche zur Darstellung von Ringsystemen dieser Art wurden von dem einen von uns beiden mit Herrn LUDWIG KATZ in diesem Laboratorium schon im Jahre 1927 ausgeführt.

Siehe diesbezüglich Dissertation LUDWIG KATZ, Universität Wien 1928.

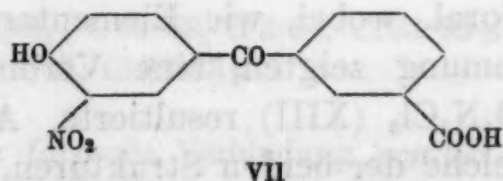
und Isophthalsäureäthylester ausgingen. Die Konstitution der Verbindung (IV) wurde durch ihre Synthese aus Terephthalylchlorid und Anisol festgelegt und die Identität der beiden Produkte durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt sowie Verbrennung erwiesen. Bromwasserstoff in Eisessig entmethylierte das *m*-Produkt glatt zum entsprechenden Diphenol (V), $C_{20}H_{14}O_4 + 2 H_2O$, vom Schmelzpunkt 215° .



Mit Salpetersäure ging das 4',4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) in das 4',4''-Dimethoxy-3',3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (VI), $C_{22}H_{16}O_8N_2$, Schmelzpunkt 176° , über,

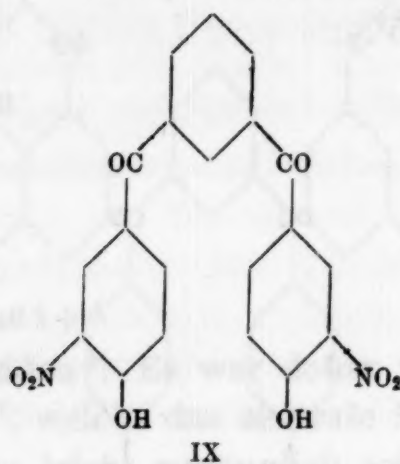


während als Nebenprodukt durch gleichzeitige Hydrolyse und Oxydation die 4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäure (VII), $C_{14}H_9O_6N$, Schmelzpunkt 231° , entstand, welche durch ihren Äthylester (VIII), $C_{16}H_{13}O_6N$, Schmelzpunkt 130° , weiter charakterisiert wurde.

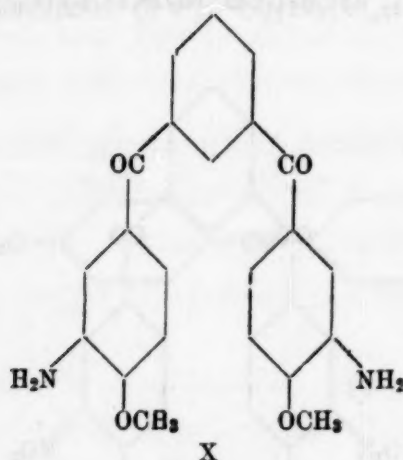


Die Stellung der Nitrogruppen im Molekül ist durch die allgemeinen Substitutionsregeln festgelegt.

Der Dinitroäther (VI) ergab mit Bromwasserstoff in Eisessig das 4',4''-Dioxy-3',3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (IX), $C_{20}H_{12}O_8N_2$, Schmelzpunkt 195° .



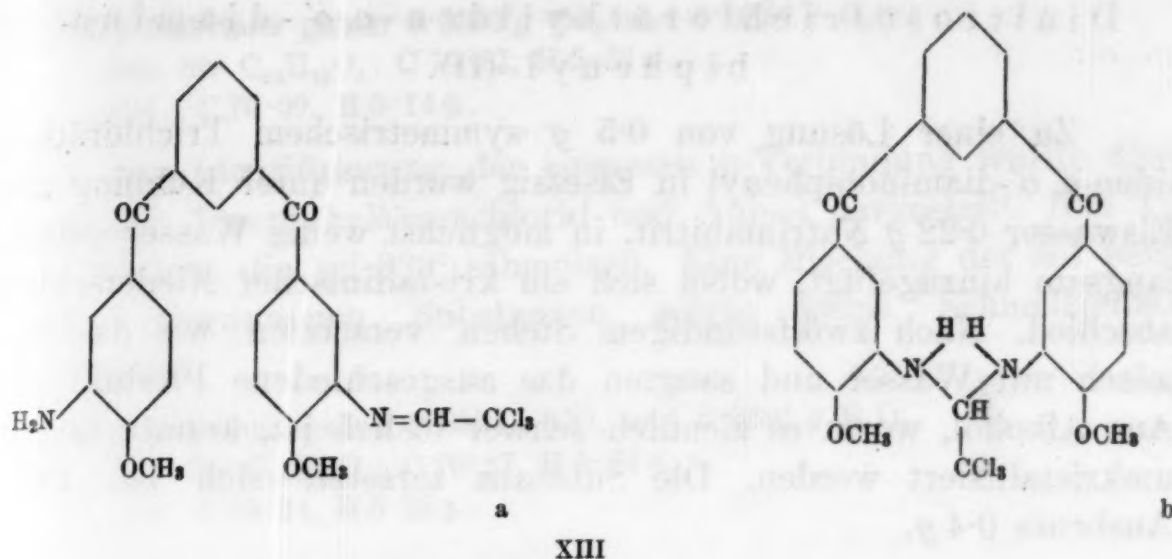
Zinnchlorür reduzierte die Verbindung (VI) zum 4',4''-Dimethoxy-3',3''-diamino-*m*-dibenzoylbenzol (X), $C_{22}H_{20}O_4N_2$, vom Schmelzpunkt 189° ,



das mit Eisessig das Diazetylprodukt (XI), $C_{26}H_{24}N_2O_6$, Schmelzpunkt 201° , mit Essigsäureanhydrid das entsprechende Tetraazetylprodukt (XII), $C_{30}H_{28}O_8N_2$, Schmelzpunkt 185° , lieferte.

Das freie Amin zeichnet sich durch besonders leichte Löslichkeit in kalter, verdünnter Salzsäure aus.

Das Diamin (X) erhitzten wir in Chloroform mit einem Überschuß von Chloral, wobei, wie Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_4N_2Cl_3$ (XIII) resultierte. Auch hier war wieder festzustellen, welche der beiden Strukturen, (a) oder (b),



das Reaktionsprodukt besitzt. Mit salpetriger Säure ließ sich die Verbindung bei Zimmertemperatur nicht zur Reaktion bringen, woran der direkte Beweis scheiterte. Doch weist schon die Tatsache, daß zu ihrer Bildung ein Überschuß an Chloral verwendet wurde und nur ein Molekül desselben mit einem Molekül Diamin zusammentritt, darauf hin, daß dem Produkt die Konstitution des Ringkörpers zukommt, denn es wäre nicht einzusehen, warum in dem vollkommen symmetrischen Diamin die beiden Aminogruppen sich verschieden verhalten sollten. Überdies beweist auch die Unlöslichkeit des Körpers in verdünnter oder konzentrierter Salzsäure die Abwesenheit einer freien Aminogruppe.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

Trichloräthyliden-*o,o'*-diaminobiphenyl (I)³.

1 g *o,o'*-Diaminobiphenyl wurde mit 0.8 g Chloral in benzolischer Lösung ungefähr drei Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols verblieb ein Rückstand, der, aus Alkohol umgelöst, große, schwach bräunliche Kristalle vom Schmelzpunkt 111° lieferte. Ausbeute 1.2 g.

0.1630 g Substanz gaben 0.3187 g CO₂ und 0.0502 g H₂O

0.1825 g „ „ 0.2496 g AgCl.

Ber. für C₁₄H₁₁N₂Cl₃: C 53.59, H 3.54, Cl 33.93%.

Gef.: C 53.52, H 3.45, Cl 33.83%.

³ Diese und die folgende Verbindung wurden von Herrn A. ABELES dargestellt.

Dinitrosotrichloräthyliden-*o,o'*-diamino-
biphenyl (II).

Zu einer Lösung von 0.5 g symmetrischem Trichloräthyliden-*o,o'*-diaminobiphenyl in Eisessig wurden unter Kühlung mit Eiswasser 0.22 g Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, langsam hinzugefügt, wobei sich ein kristallinischer Niederschlag abschied. Nach zwölfstündigem Stehen versetzten wir das Gemisch mit Wasser und saugten das ausgeschiedene Produkt ab. Aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, konnte es gut umkristallisiert werden. Die Substanz zersetzte sich bei 133°. Ausbeute 0.4 g.

0.1600 g Substanz gaben 0.2642 g CO₂ und 0.0308 g H₂O

0.1897 g „ „ 26.5 cm³ N₂ bei 20° C und 745 mm Hg.

Ber. für C₁₄H₆O₂N₄Cl₃: C 45.23, H 2.44, N 15.08 %.

Gef.: C 45.03, H 2.15, N 15.95 %.

4', 4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) und

4', 4''-Dimethoxy-*p*-dibenzoylbenzol (IV).

17 g reinstes Isophthalsäuredichlorid und die äquivalente Menge Anisol (18 g) wurden in 200 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Schütteln mit 45 g fein pulverisiertem Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Die Reaktion begann schon bei Zimmertemperatur und wurde nach dem Nachlassen der Salzsäureentwicklung durch Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Hierauf destillierten wir den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzten die Aluminiumchloriddoppelverbindung mit Eis und Salzsäure und trieben durch Wasserdampf die letzten Reste von Anisol und Schwefelkohlenstoff über. Die durch mehrmaliges Ausziehen mit Natronlauge von den phenolischen Nebenprodukten befreite Verbindung schied beim Umkristallisieren aus Eisessig ein Gemenge von *m*- und etwas *p*-4', 4''-Dimethoxydibenzoylbenzol ab. Da die *m*-Verbindung eine größere Löslichkeit in Alkohol aufwies als die entsprechende *p*-Verbindung, konnte durch mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren die Isomerentrennung erzielt werden. Das Gemisch destillierte zwischen 310 und 326° bei 12 mm, doch war eine Zerlegung auf diesem Wege nicht möglich.

Die *m*-Verbindung war in Alkohol mäßig, in Eisessig, Toluol und Chloroform leicht löslich und gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, aus der durch Wasserzusatz das Keton unverändert ausfiel. Schmelzpunkt aus Alkohol 146—149°.

0·1205 g Substanz gaben 0·3362 g CO₂ und 0·0554 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₄: C 76·27, H 5·24%.

Gef.: C 76·09, H 5·14%.

Zur Identifizierung der isomeren *p*-Verbindung wurde diese auch aus Terephthalsäurechlorid und Anisol dargestellt. Aus Toluol Nadeln, die bei 239° schmolzen. Eine Mischung der auf beide Arten gewonnenen Substanzen zeigte keine Schmelzpunktdepression.

0·1285 g Substanz gaben 0·3597 g CO₂ und 0·0601 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₄: C 76·27, H 5·24%.

Gef.: C 76·34, H 5·23%.

4',4''-Dioxy-*m*-dibenzoylbenzol (V).

2 g 4',4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) wurden, in Eisessig gelöst, mit 20 cm³ Bromwasserstoffsäure (*d* = 1·49) sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der durch Wasser ausgefällte rötliche Niederschlag ging in Alkalien mit gelber Farbe in Lösung. Das entstandene Diphenol löste sich leicht in Alkohol, Eisessig, Toluol, kaum in Chloroform. Aus verdünntem Alkohol schieden sich mit 2 Molen Kristallwasser weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 215° ab. Ausbeute 1·4 g.

0·1220 g Substanz gaben 0·3017 g CO₂ und 0·0549 g H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₄O₄ + 2 H₂O: C 67·77, H 5·12%.

Gef.: C 67·44, H 5·04%.

Dem Übergang von C₂₀H₁₄O₄ + 2 H₂O in C₂₀H₁₄O₄ entspricht ein Gewichtsverlust von 10·18%, während wir einen Verlust von 10·15% fanden.

4',4''-Dimethoxy-3',3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (VI).

7 g 4',4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (III) wurden, in Eisessig suspendiert, vier Stunden mit 200 cm³ konzentrierter Salpetersäure (*d* = 1·41) zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen des Kolbeninhaltes in viel Wasser fiel ein voluminöser gelber Niederschlag aus. Mit verdünnter Natronlauge in der Hitze behandelt, ging mit orangegelber Farbe die als Nebenprodukt entstandene 4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäure (VII) in Lösung. Der als Rückstand verbleibende Dinitroäther kristallisierte aus Eisessig in langen farblosen Nadeln, die in Chloroform gute Löslichkeit

zeigten, in Alkohol praktisch unlöslich waren. Schmelzpunkt aus Eisessig 174—177°. Ausbeute 5 g.

0.1265 g Substanz gaben 0.2778 g CO₂ und 0.0403 g H₂O

0.1994 g „ „ 10.75 cm³ N₂ bei 15° und 762 mm.

Ber. für C₂₂H₁₆O₈N₂: C 60.55, H 3.67, N 6.42%.

Gef.: C 59.89, H 3.86, N 6.41%.

4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäure (VII).

Die bei der oben erwähnten Reinigung des Dinitroäthers (VI) abfallende alkalische Lösung schied beim Ansäuern einen flockigen Niederschlag ab, der aus Alkohol oder Eisessig gelbe Kristalle lieferte. Die Verbindung war in Chloroform schwer löslich und verflüssigte sich bei 231°.

0.1554 g Substanz gaben 0.3329 g CO₂ und 0.0440 g H₂O

0.2300 g „ „ 9.9 cm³ N₂ bei 21° und 743 mm.

Ber. für C₁₄H₉O₆N: C 58.53, H 3.13, N 4.88%.

Gef.: C 58.42, H 3.17, N 4.89%.

Die Methoxylbestimmung verlief negativ.

4'-Oxy-3'-nitro-*m*-benzoylbenzoesäureäthylester (VIII).

Eine Lösung von 1.5 g Säure (VII) in 50 cm³ absolutem Alkohol wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und hierauf unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bei 40° im Vakuum ergab der Rückstand aus Alkohol große gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 130°. Ausbeute 80% der Theorie.

3.748 mg Substanz gaben 8.437 mg CO₂ und 1.449 mg H₂O.

Ber. für C₁₆H₁₃O₆N: C 60.94, H 4.16%.

Gef.: C 61.39, H 4.33%.

4',4''-Dioxy-3',3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (IX).

a) Durch Entmethylierung.

3 g Dinitroäther (VI) behandelten wir in der bei Spaltung des 4',4''-Dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzols (III) angegebenen Weise mit Bromwasserstoffsäure. Der so erhaltene Körper kristallisierte aus Eisessig in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 195°. Ausbeute 2.2 g.

b) Durch Nitrierung.

Zu 200 cm^3 einer Mischung gleicher Teile Wasser und konzentrierter Salpetersäure ($d = 1.41$) fügten wir 2 g 4',4''-Dioxy-*m*-dibenzoylbenzol (V), gelöst in 50 cm^3 Eisessig, und erhitzen das Gemisch drei Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig umgelöst. Die Verbindung schmolz trotz wiederholtem Umkristallisieren unscharf bei ungefähr 190°, offenbar infolge Verunreinigung durch Nebenprodukte. Ausbeute 1.2 g.

Bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure verbrannte das Molekül bis zur Isophthalsäure.

0.1481 g Substanz gaben 0.3169 g CO_2 und 0.0393 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$: C 58.89, H 2.96%.

Gef.: C 58.36, H 2.97%.

4',4''-Dimethoxy-3',3''-diamino-*m*-dibenzoylbenzol (X).

6 g 4',4''-Dimethoxy-3',3''-dinitro-*m*-dibenzoylbenzol (VI) in Eisessig ließen wir mit einer Lösung von 20 g Zinnchlorür in wenig konzentrierter Salzsäure reagieren. Nach dem Einengen der Flüssigkeit wurde ammoniakalisch gemacht und durch Versetzen mit viel gelbem Ammonsulfid alles Zinn in Lösung gebracht. Das abgeschiedene Reduktionsprodukt ließ sich aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umlösen. Gelbliche Kristalle, die unter vorherigem Erweichen bei 189° durchschmolzen und eine besonders große Löslichkeit in wässriger Salzsäure oder Chloroform schon in der Kälte besaßen. Alkohol und Toluol nahmen auch beim Kochen nur mäßige Mengen des Körpers auf. Oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol war nötig. Ausbeute an reinem Produkt 1.8 g.

0.1317 g Substanz gaben 0.3397 g CO_2 und 0.0614 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$: C 70.18, H 5.35%.

Gef.: C 70.35, H 5.22%.

3',3''-Diazetyldiamino-4',4''-dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (XI).

1 g Diamin (X) wurde einen Tag mit 50 cm^3 Eisessig gekocht, hernach im Vakuum der überschüssige Eisessig abdestilliert und der braune Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Schwach bräun-

lichweiße Prismen vom Schmelzpunkt 201° , die sich besonders leicht in Eisessig und Toluol lösen. Ausbeute 0.9 g.

3.297 mg Substanz gaben 8.233 mg CO_2 und 1.491 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$: C 67.79, H 5.26%.

Gef.: C 68.10, H 5.06%.

3',3''-Tetraazetyldiamino-4',4''-dimethoxy-
m-dibenzoylbenzol (XII).

Nach sechsstündigem Erhitzen von 2 g Diamin (X) mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid verblieb uns nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum eine dicke ölige Masse, die nach mehrtägigem Stehen von Kristallen durchsetzt war und nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 185° ergab. Leicht löslich in Eisessig und Toluol. Ausbeute 1.8 g.

0.1247 g Substanz gaben 0.3014 g CO_2 und 0.0566 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2$: C 66.15, H 5.19%.

Gef.: C 65.92, H 5.08%.

Sym. Trichloräthyliden-3',3''-diamino-4',4''-dimethoxy-*m*-dibenzoylbenzol (XIII).

0.4 g Diamin (X) wurden mit dem vierfachen Äquivalent Chloral in 10 cm^3 Chloroform ungefähr drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdunsten von Chloroform und überschüssigem Chloral im Vakuum erhielten wir einen gelben Rückstand, der aus Alkohol in guter Ausbeute bräunlichweiße Nadeln ergab. Schmelzpunkt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 200° .

0.1183 g Substanz gaben 0.2460 g CO_2 und 0.0411 g H_2O

3.017 mg „ „ 2.577 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$: C 56.96, H 3.79, Cl 21.04%.

Gef.: C 56.71, H 3.89, Cl 21.13%.

Mikro-Mol-Gewichts-Bestimmung⁴ nach J. PIRSCH mit Tetrahydro- α -dizyklopentadien-on-(3) als Lösungsmittel $E = 56.8$.

1.088 mg Substanz in 11.72 mg Lösungsmittel: $\Delta = 11.0^{\circ}$.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$: 505.55.

Gef.: 479.

⁴ Diese Bestimmung hat Herr Dr. J. PIRSCH ausgeführt, wofür wir ihm bestens danken.

Über die Konstitution der Diploschistessäure

Von

GEORG KOLLER und HERMANN HAMBURG

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

In *Diploschistes scruposus* L. und *Diploschistes bryophilus* Erh. beobachteten ZOPF und O. HESSE¹ eine Flechtensäure, über deren Natur diese beiden Untersucher zu keiner Übereinstimmung gelangen konnten. Charakteristisch für die sogenannte Diploschistessäure war eine starke Indigoblaufarbe, welche auftritt, wenn die Flechtensäure mit starker Barytlösung zusammengebracht wird. Nach ZOPF gibt die Verbindung mit Chlorkalk anfänglich eine Rotfärbung, welche über Violett in Zyanblau übergeht. Beim Kauen minimaler Mengen soll die Säure nach bitterem Geschmack einen süßlichen Nachgeschmack geben, eine Eigentümlichkeit, welche übrigens auch an der Lekanorsäure zu beobachten ist.

Bei der Azetolyse beobachtete ZOPF eine Spaltsäure vom Schmelzpunkt 177°, welche er für Orsellinsäure hielt, bei der Alkoholyse eine esterartige Substanz, „die dem Ester der Orsellinsäure ähnlich, aber doch von ihm verschieden sei“². Die Flechtensäure zeigte übrigens die Homofluoreszeinreaktion, ein Hinweis darauf, daß die Verbindung phenolische Komplexe vom Bau des Orzins enthalten müsse.

Zwischen HESSE und ZOPF ergab sich späterhin eine lebhafte Diskussion über die Natur und die Einheitlichkeit der Substanz. HESSE sprach die Säure überhaupt als Lekanorsäure an, der ein anderer Stoff beigemischt sei, der die Bläuung mit Baryt hervorriefe, während ZOPF die Individualität der Diploschistessäure verteidigen zu müssen glaubte.

Da es uns gelang, in mühevoller Arbeit eine größere Menge von *Diploschistes scruposus*, deren Bestimmung wir Herrn Hofrat ZAHLBRUCKNER verdanken, in der Nähe von Nonndorf bei Großgerungs im Waldviertel an Granitblöcken zu sammeln, haben wir

¹ Liebigs Ann. 324, 1902, S. 74; 346, 1906, S. 91; J. prakt. Chem. 76, 1907, S. 45; 83, 1911, S. 85.

² ZOPF, Die Flechtenstoffe, 1907, S. 150.

lichweiße Prismen vom Schmelzpunkt 201° , die sich besonders leicht in Eisessig und Toluol lösten. Ausbeute 0.9 g.

3.297 mg Substanz gaben 8.233 mg CO_2 und 1.491 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$: C 67.79, H 5.26 %.

Gef.: C 68.10, H 5.06 %.

3',3''-Tetraazetyldiamino-4',4''-dimethoxy-
m-dibenzoylbenzol (XII).

Nach sechsständigem Erhitzen von 2 g Diamin (X) mit 20 cm^3 Essigsäureanhydrid verblieb uns nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum eine dicke ölige Masse, die nach mehrtägigem Stehen von Kristallen durchsetzt war und nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 185° ergab. Leicht löslich in Eisessig und Toluol. Ausbeute 1.8 g.

0.1247 g Substanz gaben 0.3014 g CO_2 und 0.0566 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2$: C 66.15, H 5.19 %.

Gef.: C 65.92, H 5.08 %.

Sym. Trichloräthyliden-3',3''-diamino-4',4''-dimethoxy-m-dibenzoylbenzol (XIII).

0.4 g Diamin (X) wurden mit dem vierfachen Äquivalent Chloral in 10 cm^3 Chloroform ungefähr drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdunsten von Chloroform und überschüssigem Chloral im Vakuum erhielten wir einen gelben Rückstand, der aus Alkohol in guter Ausbeute bräunlichweiße Nadeln ergab. Schmelzpunkt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 200° .

0.1183 g Substanz gaben 0.2460 g CO_2 und 0.0411 g H_2O

3.017 mg „ „ 2.577 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$: C 56.96, H 3.79, Cl 21.04 %.

Gef.: C 56.71, H 3.89, Cl 21.13 %.

Mikro-Mol-Gewichts-Bestimmung ⁴ nach J. PIRSCH mit Tetrahydro- α -dizyklopentadien-on-(3) als Lösungsmittel $E = 56.8$.

1.088 mg Substanz in 11.72 mg Lösungsmittel: $\Delta = 11.0^{\circ}$.

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_3$: 505.55.

Gef.: 479.

⁴ Diese Bestimmung hat Herr Dr. J. PIRSCH ausgeführt, wofür wir ihm bestens danken.

Über die Konstitution der Diploschistessäure

Von

GEORG KOLLER und HERMANN HAMBURG

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

In *Diploschistes scruposus* L. und *Diploschistes bryophilus* Erh. beobachteten ZOPF und O. HESSE¹ eine Flechtensäure, über deren Natur diese beiden Untersucher zu keiner Übereinstimmung gelangen konnten. Charakteristisch für die sogenannte Diploschistessäure war eine starke Indigoblaufarbe, welche auftritt, wenn die Flechtensäure mit starker Barytlösung zusammengebracht wird. Nach ZOPF gibt die Verbindung mit Chlorkalk anfänglich eine Rotfärbung, welche über Violett in Zyanblau übergeht. Beim Kauen minimaler Mengen soll die Säure nach bitterem Geschmack einen süßlichen Nachgeschmack geben, eine Eigentümlichkeit, welche übrigens auch an der Lekanorsäure zu beobachten ist.

Bei der Azetolyse beobachtete ZOPF eine Spaltsäure vom Schmelzpunkt 177°, welche er für Orsellinsäure hielt, bei der Alkoholyse eine esterartige Substanz, „die dem Ester der Orsellinsäure ähnlich, aber doch von ihm verschieden sei“². Die Flechtensäure zeigte übrigens die Homofluoreszeinreaktion, ein Hinweis darauf, daß die Verbindung phenolische Komplexe vom Bau des Orzins enthalten müsse.

Zwischen HESSE und ZOPF ergab sich späterhin eine lebhafte Diskussion über die Natur und die Einheitlichkeit der Substanz. HESSE sprach die Säure überhaupt als Lekanorsäure an, der ein anderer Stoff beigemischt sei, der die Bläuung mit Baryt hervorriefe, während ZOPF die Individualität der Diploschistessäure verteidigen zu müssen glaubte.

Da es uns gelang, in mühevoller Arbeit eine größere Menge von *Diploschistes scruposus*, deren Bestimmung wir Herrn Hofrat ZAHLBRUCKNER verdanken, in der Nähe von Nonndorf bei Großgerungs im Waldviertel an Granitblöcken zu sammeln, haben wir

¹ Liebigs Ann. 324, 1902, S. 74; 346, 1906, S. 91; J. prakt. Chem. 76, 1907, S. 45; 83, 1911, S. 85.

² ZOPF, Die Flechtenstoffe, 1907, S. 150.

uns bereits vor längerer Zeit der Untersuchung dieser Säure zugewandt, wobei wir bei der Isolierung und Reindarstellung des bläuenden Prinzipes auf große Schwierigkeiten stießen. Die Säure gab nämlich nach weitgehendem Umlösen konstante Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, welche auf eine Summenformel $C_{16}H_{16}O_8$ hinwiesen, so daß wir die Annahme machten, daß eine Oxydihydrolekanorsäure vorliege. Mit der Annahme eines partiell hydrierten Tri- oder Dioxybenzolkernes stand allerdings nicht im Einklang, daß sich die Säure beim Schütteln mit Palladiumtierkohle im Wasserstoffstrom vollständig inaktiv verhielt. Wurde obige Säurefraktion der Alkoholyse unterworfen, so resultierte neben Orzin ein Ester, welcher ebenfalls noch mit Baryt die an der Flechtensäure selbst zu beobachtende Blaufärbung gibt, aber überraschenderweise, mit dem entsprechenden Orsellinsäureester gemischt, keine Depression des Fließpunktes zeigte und bei der Analyse Zahlenwerte ergab, welche dem Orsellinsäureester entsprechend waren. Da die Azetylierung dieser Flechtensäurefraktion fernerhin reichlich Triazetyllekanorsäure und diese bei der Methylierung mit Diazomethan den Triazetyllekanorsäuremethylester, Schmelzpunkt 157° , ergab³, war an der Anwesenheit von Lekanorsäure in der ZOPFSCHEN Diploschistessäure nicht zu zweifeln.

Wir haben in der weiteren Folge Versuche angestellt, jene Beimischung zur Lekanorsäure, welche die Bläuung mit Baryt hervorruft, zu isolieren. Über die Natur dieser bläuenden Komponente ließen sich bereits in qualitativer Hinsicht gewisse Anhaltspunkte gewinnen. Das Flechtensäuregemisch reduziert, in Ammoniak gelöst, bereits in der Kälte rasch eine ammoniakalische Silbernitratlösung, während Lekanorsäure unter derartigen Versuchsbedingungen kein Reduktionsvermögen aufweist. Des weiteren ließ sich nachweisen, daß die Blaufärbung mit Barytwasser einem Oxydationsvorgange unter Beteiligung des Luftsauerstoffs ihre Entstehung verdankt, da in einer Wasserstoffatmosphäre die Färbung völlig ausbleibt. Bereits die Analysenzahlen des Gemisches zeigten einen gewissen Abfall der Kohlenstoffwerte gegenüber reiner Lekanorsäure, wobei allerdings auch ein sehr zähe anhaftender Kristallwassergehalt, welchen wir anfangs übersahen, eine bedeutende Rolle spielte. Der leicht oxydablen Beimischung mußte also ein höherer Sauerstoffgehalt als der Lekanorsäure zukommen. Die

³ G. KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 515.

Anwesenheit eines Phenolkernes von hoher Empfindlichkeit und Reduktionskraft war daher sehr wahrscheinlich.

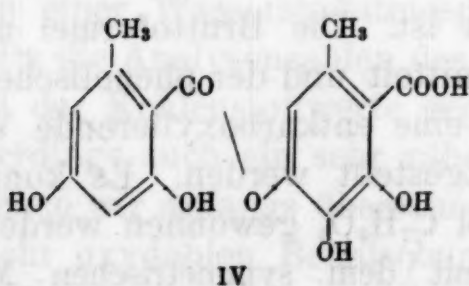
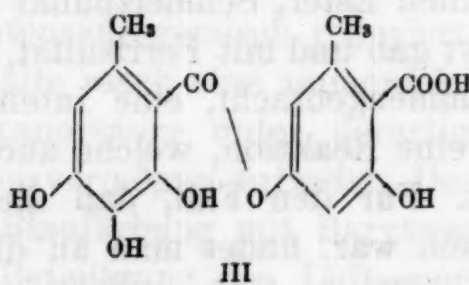
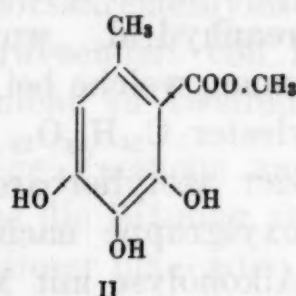
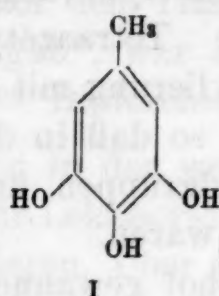
Wir basierten nun die Isolierung der Diploschistessäure auf die Überlegung, daß eine Säure mit höherem Sauerstoffgehalt als Lekanorsäure eine höhere Azidität aufweisen könnte als letztere. Durch dreimaliges fraktioniertes Ausschütteln der ätherischen Flechtensäurelösung mit Natriumbikarbonatlösung konnten wir eine Säurefraktion gewinnen, deren Zersetzungspunkt und prozentuale Zusammensetzung sich bei weiteren Reinigungs- und Trennungsversuchen nicht mehr veränderten. Der in allerdings schlechter Ausbeute vorliegende Stoff beanspruchte die Bruttoformel $C_{16}H_{14}O_8$. Außerdem beobachteten wir in der ersten sauersten Fraktion einen Stoff, welcher bei der Salzbildung eine intensive Gelbfärbung hervorruft, jedoch infolge seiner geringen Menge und seines mangelhaften Kristallisationsvermögens nicht weiter untersucht wurde. Aus den weniger sauren Anteilen konnte reine Lekanorsäure isoliert werden, welche auch nicht die geringste Blaufärbung mit Baryt mehr aufwies. Wir haben nun unsere Säure $C_{16}H_{14}O_8$ auf ihre Sauerstofffunktionen untersucht. Bei der Azetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid wurde eine Tetraazetylverbindung $C_{24}H_{22}O_{12}$ gewonnen, welche bei der Methylierung mit Diazomethan in einen Methylester $C_{25}H_{24}O_{12}$ überging, so daß in der ursprünglichen Säure vier azetylierbare Hydroxylgruppen und eine freiliegende Karboxylgruppe nachgewiesen waren.

Bei der Alkoholyse mit Methylalkohol gewannen wir Orzin, Kohlendioxyd und einen Ester, Schmelzpunkt 155° , der intensive Blaufärbung mit Baryt gab und mit Ferrisulfat, in alkoholisch-wässriger Lösung zusammengebracht, eine intensive Indigoblaufärbung auftreten ließ, eine Reaktion, welche auch Pyrogallolderivaten eigentümlich ist. Für den Fall, daß die verwandte Diploschistessäure nicht rein war, findet man an dieser Stelle ein Gemenge obigen Esters mit etwas Orsellinsäureester, welcher sehr schwer zu entfernen ist. Die Bruttoformel unserer Verbindung wurde zu $C_9H_{10}O_5$ ermittelt und der phenolische Kern dieses Säureesters konnte durch eine entkarboxylierende Verseifung mit Jodwasserstoffsäure festgestellt werden. Es konnte hierbei ein süß schmeckendes Phenol $C_7H_8O_3$ gewonnen werden, welches bei 125° schmolz und sich mit dem symmetrischen Methylpyrogallol⁴ (I)

⁴ ROSENAUER, Monatsh. Chem. 19, 1898, S. 565, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 107, 1898, S. 565; HOFMANN, Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 1376; A. ST. PFAU, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 650.

nach Mischschmelzpunkt und Farbenreaktionen identifizieren ließ. Wir konnten diesen Stoff übrigens einfach in allerdings schlechter Ausbeute aus dem Gallusaldehyd⁵ nach CLEMMENSEN erhalten. Dem Alkoholyseester, Schmelzpunkt 155°, konnte daher nur Formel II zukommen. Die Ergebnisse der Alkoholyse sind demnach dahin zusammenzufassen, daß es sich in der Diploschistessäure um ein Depsid der Methylpyrogallolkarbonsäure und der Orsellinsäure handelt, wobei die Karboxylgruppe, welche am Methylpyrogallolkern hängt, die Verhängung mit dem Orsellinsäurerest besorgt. Es ergibt sich demnach Formelbild III. Eine genaue Untersuchung des bei der Spaltung mit Methylalkohol gewonnenen Orzins zeigte allerdings einen geringen Gehalt an Methylpyrogallol auf, der zwar nur mit Hilfe der Farbenreaktionen festzustellen war. Es ist jedoch deshalb nicht völlig auszuschließen, daß, abgesehen von einer Umesterung bei der Alkoholyse, unserer Diploschistessäure geringe Mengen des isomeren Depsids der Formel IV beigemischt sein könnten.

Übrigens müßte die Patellarsäure WEIGELTS⁶ mit der Diploschistessäure identisch sein.



⁵ ROSENMUND und ZETZSCHE, Ber. D. ch. G. 51, 1918, S. 594; ROSENMUND und PFANNKUCH, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2357.

⁶ J. prakt. Chem. 106, 1869, S. 193.

Experimenteller Teil.

1080 g der Flechte, welche allerdings noch etwas Sand enthielt, wurde möglichst fein zerrieben und andauernd mit Äther extrahiert. Die herausgelösten Flechtenstoffe setzten sich im Extraktionskolben in Form von hellgelben, harten Krusten ab. Es wurde nun ein Großteil des Äthers abdestilliert und nach dem Erkalten abgesaugt. Durch Nachwaschen mit Äther wurde die Substanz möglichst von anhaftenden grünen Schmieren befreit. Ausbeute 28 g. Durch einmaliges Lösen in lauem Azeton und Fällen mit heißem Wasser wurde eine weitere rohe Reinigung erzielt. Die so gewonnene Rohsäure stellt eine feinkristallinische, schwach gefärbte Masse vor, welche im evakuierten Röhrchen einen Zersetzungspunkt von 168° — 178° aufwies. Der Stoff zeigt, mit Baryt zusammengebracht, eine starke Blaufärbung, ebenso kann man Bläuung beobachten, wenn man den Stoff auf ein Korn fester Lauge aufträgt und mit einem Tröpfchen Wasser befeuchtet. Die Blaufärbung geht dann bald in eine schmutzige Gelbgrünfärbung über. Mit Chlorkalk zusammengebracht, ergibt sich eine karmoisinrote Färbung, welche langsam gegen Gelb abblaßt. Den Übergang in Blau, wie ihn Zopf beobachtete, konnten wir nicht wahrnehmen.

Trennung der Säuren.

24 g der Rohsäure wurden in zwei Portionen in Äther gelöst, wozu mehrere Liter erforderlich sind. Es wurde nun diese Lösung so lange mit je 40 cm^3 5%iger Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt, als die gewonnenen Auszüge eine stärkere Gelbfärbung aufweisen. Es erscheint angebracht, die beiden Phasen nicht zu lange durchzuschütteln, da sonst eine störende Abscheidung von kristallisierenden Salzen eintreten könnte. Die Natriumbikarbonatauszüge werden sofort angesäuert und die abgeschiedene flockige Flechtensäure abgesaugt. Diese ersten Fraktionen wurden neuerlich in Äther gelöst und nun abermals die sauersten Anteile mit einer 2·5%igen Bikarbonatlösung ausgezogen. Es wurde so eine schwach gelbliche Säure gewonnen, welche bei 174° im evakuierten Röhrchen schmolz und deren Analyse bereits auf $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$ stimmte. Durch neuerliches Ausschütteln aus ätherischer Lösung mit nur 15 cm^3 einer 2%igen Natriumbikarbonatlösung wurde ein Auszug gewonnen, welcher, braungelb gefärbt, beim Ansäuern eine schwer kristallisierende gelbliche Substanz gewinnen ließ, welche nicht weiter in Untersuchung gezogen wurde. Die zurückbleibende

Ätherlösung wurde nun zweimal mit insgesamt 100 cm^3 2%iger Bikarbonatlösung in zwei Portionen ausgezogen. Diese Fraktion, welche in einer Ausbeute von 0.25 g vorlag, wurde dreimal aus Azeton-Wasser umgelöst, wodurch die Ausbeute auf 0.19 g sank. Schmelzpunkt 174° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung. Die Verbindung wurde zur Analyse über Phosphorpentoxyd bei 100° und 12 mm Druck getrocknet und ihrer Hygroskopizität wegen in einem Schweinchen eingewogen.

5.018 mg Substanz gaben 10.615 mg CO_2 und 2.043 mg H_2O

3.605 mg " " 7.618 mg CO_2 " 1.438 mg H_2O

3.638 mg " " 7.678 mg CO_2 " 1.511 mg H_2O

5.405 mg " " 11.426 mg CO_2 " 2.173 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$: C 57.47, H 4.22 %.

Gef.: C 57.69, 57.62, 57.55, 57.65, H 4.55, 4.76, 4.64, 4.49 %.

L e k a n o r s ä u r e.

Werden die schwächst sauren Anteile aus der ersten Ätherlösung des rohen Flechtensäuregemisches gesammelt und aus Azeton—Wasser umgefällt, so läßt sich endlich eine Substanz gewinnen, welche sich bei 184° im evakuierten Röhrchen zersetzt und weder die Blaufärbung mit Baryt noch das Reduktionsvermögen gegen kalte, ammoniakalische Silbernitratlösung zeigt. Die Analyse der über P_2O_5 getrockneten Substanz wies auf Lekanorsäure hin.

3.622 mg Substanz gaben 7.988 mg CO_2 und 1.635 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$: C 60.45, H 4.40 %.

Gef.: C 60.14, H 4.75 %.

Der Identitätsnachweis mit Lekanorsäure könnte übrigens durch Azetylieren und Methylierung erbracht werden; es wurde hiebei der bei 157° schmelzende Triazetyllekanorsäuremethylester gewonnen.

T e t r a a z e t y l d i p l o s c h i s t e s s ä u r e.

0.2 g der reinen Diploschistessäure wurden mit 3.8 g Pyridin (Kahlbaum) und 3 g Essigsäureanhydrid 72 Stunden stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wurde auf Eis gegossen und mit verdünnter eisgekühlter Salzsäure die azetylierte Säure ausgefällt. Die im feuchten Zustande auf der Nutsche gallertige Masse dorrt im Exsikkator zu hornigen Aggregaten zusammen. Durch Umfällen aus Azeton—Wasser wurde die Substanz in Form weißer Nadeln gewonnen, die in einer Menge von 0.17 g vorlagen und bei 157° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung schmolzen. Die Analyse zeigte, daß vier Azetylen in die Flechtensäure eingetreten sind.

3·498 mg Substanz gaben 7·409 mg CO₂ und 1·534 mg H₂O.

6·508 mg verbrauchen (nach FRIEDRICH) 5·08 cm³ einer *n*/100 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C₂₄H₂₂O₁₂: C 57·35, H 4·41, CO·CH₃ 34·27%.

Gef.: C 57·75, H 4·90, CO·CH₃ 33·61%.

Tetraazetyldiploschistessäuremethylester.

0·1 g der azetylierten Säure wurde mit einer ätherischen Diazomethanolösung aus 1 cm³ Nitrosomethylurethan übergossen und 6 Stunden sich selbst überlassen. Der weiße Ätherrückstand wurde in wenig Azeton gelöst und mit lauem Wasser bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Aus der milchigen Lösung scheiden sich langsam farblose Nadeln ab, welche, abgesaugt, bei 157° schmolzen. Nach mehrmaligem Umlösen wurde der Schmelzpunkt 162° erreicht. Ausbeute 0·075 g. Mit Triazetyllekanorsäuremethylester gemengt, ergab sich eine deutliche Depression. Der Stoff wurde bei 12 mm und 100° über Pentoxyd getrocknet.

3·597 mg Substanz gaben 7·733 mg CO₂ und 1·631 mg H₂O.

3·257 mg verbrauchen (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 1·073 cm³ einer *n*/30 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C₂₅H₂₄O₁₂: C 58·11, H 4·68, OCH₃ 6·01%.

Gef.: C 58·42, H 4·87, OCH₃ 5·68%.

Spaltung mit Methylalkohol.

0·1 g der Flechtensäure wurde mit 4 cm³ Methylalkohol (Kahlbaum) eine Stunde im Rohr auf 150—160° erhitzt. Der bräunliche Rohrinhalt wurde eingedunstet und der zum Teil ölige Rückstand mit wenig Wasser verrieben. Die klebrigen Massen gehen so in Lösung, während gelbliche Kristallaggregate zurückbleiben. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und die rohe Substanz, welche ungefähr 0·06 g wog, durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol, dem zweckmäßig etwas Wasser zugesetzt wurde, gereinigt. Die Verbindung, welche im Hochvakuum bei 0·008 mm Druck und 140° rasch sublimiert, schmilzt bei 155°, färbt sich mit Barytlösung indigoblau und gibt mit Eisensulfat eine prächtige Blaufärbung.

3·312 mg Substanz gaben 6·663 mg CO₂ und 1·546 mg H₂O.

Ber. für C₉H₁₀O₅: C 54·52, H 5·08%.

Gef.: C 54·86, H 5·22%.

Die wässerigen Filtrate nach obigem Ester enthalten ein süßschmeckendes Phenol, welches sich über eine bei 87° schmelzende Benzoylverbindung mit Orzin identifizieren ließ. Die Ausbeute an Orzin betrug 0·04 g.

Verseifung des Esters $C_9H_{10}O_5$.

0.06 g des Esters wurden in einem Methoxylapparat mit 5 cm³ Jodwasserstoffsäure (*D* 1.7) 30 Minuten in einem Ölbad in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 140—150° erhitzt. Der mit wenig Wasser versetzte Kolbeninhalt wurde nach Zugabe einer geringen Menge Natriumbisulfit wiederholt ausgeäthert und der ölige Ätherrückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Zwischen 110—130° (0.008 mm) wurde ein noch gelbliches Öl gewonnen, welches fast zur Gänze kristallisiert. Durch Umlösen aus Benzol wird der Stoff in spitzen weißen Nadeln erhalten, welche im Hochvakuum bei 110° (0.008 mm Druck) in Form stark lichtbrechender Platten übergang, die bei 124—126° schmelzen. Das Phenol schmeckt süß und gibt mit Eisensulfat eine intensive Blaufärbung, welche rasch einer schmutzigen Grünfärbung Platz macht. Ausbeute 0.03 g.

4.297 mg Substanz gaben 9.498 mg CO₂ und 2.244 mg H₂O.

Ber. für $C_7H_8O_3$: C 59.97, H 5.76%.

Gef.: C 60.28, H 5.84%.

Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem symmetrischem Methylpyrogallol, Schmelzpunkt 125°, lag bei derselben Temperatur.

5 - Methylpyrogallol.

1 g Gallusaldehyd wurde portionenweise zu 10 g amalgamierten Zinkgranalien in zunächst 20 cm³ Salzsäure 1:1 in kleinen Portionen eingetragen und hierbei fallweise weitere Salzsäure hinzugefügt. Die Apparatur wurde von einem nicht zu langsamen Strome von Kohlendioxyd durchflossen. Insgesamt wurden noch 60 cm³ Salzsäure obiger Konzentration hinzugefügt. Gesamtdauer drei Stunden. Die braune Lösung wurde verdünnt, von Harzen filtriert und erschöpfend ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein bräunliches Öl, welches im Hochvakuum bei 100—130° (0.008 mm) zum Teil übergang. Das ölige Destillat erstarrt rasch kristallin. Aus Benzol umgelöst, stellt es süß schmeckende, farblose Nadeln vor, welche bei 124° schmelzen und im Hochvakuum bei 125—130° (0.008 mm) rasch übergehen. Ausbeute 0.05 g.

3.739 mg Substanz gaben 8.228 mg CO₂ und 1.964 mg H₂O.

Ber. für $C_7H_8O_3$: C 59.97, H 5.76%.

Gef.: C 60.01, H 5.87%.

Der Stoff zeigt die üblichen Pyrogallolreaktionen.

Die Mittel zu dieser Untersuchung verdankt der eine von uns (G. K.) der VAN-T'-HOFF-Stiftung, wofür wir auch an dieser Stelle ergebenst danken.